
LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0058 4075





GRUNDRISS

DER

FARBCHEMIE.

GRUNDRISS

DER

FARBCHEMIE

ZUM GEBRAUCH BEI MIKROSKOPISCHEN ARBEITEN

VON

DR. MED. ARTUR PAPPENHEIM.

BERLIN 1901.
VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD
NW. UNTER DEN LINDEN 68.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Medicinalrat

Prof. Dr. Paul Ehrlich

dem Schöpfer und Meister der modernen Blutfärbetechnik

widmet dies Buch

in

Dankbarkeit und Verehrung

Der Verfasser.

Vorrede.

Zum Entwurf vorliegenden Grundrisses gab in erster Linie ein lang gefühltes, reges Bedürfniss die Veranlassung. Nicht nur hatte ich selbst in früheren Jahren bei meinen mikroskopischen Studien den Mangel einer für den Histologen handlich zusammengestellten Farbchemie schmerzlich empfinden müssen; auch bei meinen Studiengenossen war das Gleiche der Fall gewesen. Nachdem ich schliesslich durch mühsame Sonderstudien mir die für das Verständniss der wissenschaftlichen Färberei nothwendigen Kenntnisse angeeignet hatte, traten zahlreiche Wünsche aus dem Kreise meiner Freunde an mich heran, meine Aufzeichnungen durch eine geeignete Publication der Allgemeinheit zu Gute kommen zu lassen, da eine solche für ein erspriessliches Weiterarbeiten auf dem interessanten Gebiete des mikroskopischen Färbens eine Nothwendigkeit sei; verfahre man doch bislang in Wahl und Anwendung der Farbstoffe nicht nur ganz roh empirisch, sondern auch zum Theil verständnisslos.

Nun gilt allerdings die mikroskopische Färberei allgemein als ein Gebiet von höchst untergeordneter Bedeutung; die Hoffnungen, die man einst in dieselbe setzte, haben sich schliesslich doch nicht in entsprechendem Maasse erfüllt. Von diesem Gesichtspunkt betrachtet, könnte daher vorliegendes Werk doch als überflüssig, ja als Anachronismus gelten. Indess vergesse man nicht, wie viele wichtige Errungenschaften die mikroskopirenden biologischen Disciplinen gerade der wissenschaftlichen Färberei und nur dieser allein verdanken; ich erinnere an die interessanten Arbeiten Unna's, an die epochemachenden Methoden, die sich an den Namen Weigert's knüpfen, ferner

an die Darstellung der Centrosomen durch M. Heidenhain, an die Auffindung des Chromatinkorns im Malariaparasiten durch Romanowsky, an die Nissl'schen Granula, vor Allem an die klassischen Untersuchungen Ehrlich's über Leukocyten, denen wir nicht nur die genaueren Kenntnisse der für die allgemeine Pathologie so wichtigen neutrophilen Eiterzellen, sondern überhaupt die systematische Classification der farblosen Blutzellen in verschiedene Unterarten verdanken. Vielleicht hat auch die bis jetzt relativ geringe Ausbeute, welche die mikroskopische Färberei erzielt hat, zum Theil in der Unerfahrenheit der Mehrzahl der mikroskopirenden Forscher mit einem ihrer Instrumente, d. h. eben mit der Farbchemie, ihren Grund gehabt, mit der nur einige Wenige umzugehen verstanden.

Obwohl mir persönlich nun eigene Erfahrungen nur in recht bescheidenem Maasse zur Seite stehen, so habe ich mich schliesslich doch zur Herausgabe der Elemente der Farbchemie entschlossen. Es mag dies Unterfangen mit Recht kühn und gewagt erscheinen, indess — einmal musste der Anfang ja gemacht werden. Wie gross die übernommenen Schwierigkeiten waren, das sollte mir allerdings erst während meiner Arbeit voll zum Bewusstsein kommen. Vor Allem fehlte eben, sei es wegen der relativ geringen Bedeutung, sei es wegen der hervorragenden Sprödigkeit der Materie, ein Werk, an das man sich, wie sonst bei Abfassung von Compendien, in formaler und auch inhaltlicher Beziehung hätte anlehnen können; somit war ich genöthigt, den weitverstreuten und nicht immer leicht zugänglichen Stoff erst mühsam zu sammeln und zu bearbeiten, zu formen und anzuordnen. Dazu kam, dass über die Theorie des Färbevorganges, also über die Grundlage einer jeden wissenschaftlichen Färbelehre, eine Einigung der Anschauungen bisher nicht erzielt ist, obwohl sich die namhaftesten Forscher an diesem Problem versucht haben. Unter diesen Umständen musste die synthetische Form der Darstellung überwiegen und von der deductiv-dogmatischen eines Leitfadens oder Lehrbuches oftmals abgewichen werden, wie mir wohl bewusst ist, sehr zum Schaden der Knappheit und Uebersichtlichkeit. Dies ist der eine Grund, warum Wiederholungen nicht zu vermeiden waren. Der zweite liegt darin, dass der einheitliche Stoff aus

praktischen Gründen nach äusserlichen Gesichtspunkten in Unterabtheilungen zerlegt und deshalb des öfteren recapitulirt werden musste, wo das Hülfsmittel der Verweisungen nicht auszureichen schien.

Soweit die thatsächlichen Ergebnisse sowie die kritische Analyse und Beweisführung nicht Eigenthum des Verfassers, sondern von ihm acceptirt sind, liegen ihnen für Capitel I die Lehrbücher der organischen Farbchemie von Georgievics und von Nietzki, für Capitel II die bekannten Tabellen von W. Behrens, für Capitel III die Methoden der Bacterienforschung von Hueppe sowie die bezüglichen Abhandlungen von Ehrlich, die ausführlich benutzt und zum Theil compilirt sind, zu Grunde. Für Capitel V wurden die einschlägigen Arbeiten von Witt, Fischer, Hofmeister, Giercke, Auerbach, P. Mayer, Griesbach, Spiro, Laurent verwerthet. Für den speciellen Theil konnte ich Schultz-Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 3. Aufl., 1897, noch im letzten Augenblick zu Hülfe ziehen.

Somit prätendirt der vorliegende Entwurf keineswegs, ein Lehrbuch im eigentlichen Sinne zu sein, welches, ohne Vorkenntnisse vorauszusetzen, den Leser in unsere Disciplin einzuführen vermöchte; nur ein Hülfs- oder Nachschlagebuch war in Aussicht genommen, welches den chemisch schon etwas fortgeschrittenen Histologen einerseits in die Lage setzen könnte, sich mit Leichtigkeit bei dem augenblicklich herrschenden Ueberfluss von empfohlenen Farbstoffen über etwaige „Neuigkeiten“ zu orientiren, andererseits ihm aber doch die Möglichkeit an die Hand gäbe, Empfohlenes kritisch zu begutachten oder, vor Allem, selbst mit Hülfe der im Grundriss dargelegten Principien für besondere Zwecke geeignete Färbungen ausfindig zu machen, neue Wege einzuschlagen oder zu weisen. Daher bildet der kürzere specielle Theil den eigentlichen Kern des Buches, während der grössere allgemeine Theil gewissermaassen nur den erläuternden Text zum Verständniss des histologischen Werthes der im zweiten Theil aufgezählten Farbstoffe abgiebt. Ein Index soll thunlichst den Zusammenhang zwischen beiden Theilen herstellen helfen und wenigstens bei den histologisch eingeführten Farbstoffen die Construction ihrer gesammten Geschichte einigermaassen ermöglichen.

Dass nicht alle existirenden oder einmal im Handel gewesenen Farbstoffe aufgezählt werden konnten, ist selbstverständlich. Es wurden nur die histologisch schon bewährten oder solche gebracht, deren Constitution und Eigenschaften dem Verfasser zu histologischen Versuchen geeignet erschienen. Auch die die einzelnen Farbstoffe in den Handel bringenden Fabriken sind nicht genannt. Die genaue Constitutionsformel und der wissenschaftliche Name ersetzen diesen Mangel ausreichend, da selbige für alle etwaige Bestellungen bei den den Histologen bekannten chemischen Laboratorien genügen.

Die speciellen Färbemethoden sind nicht behandelt worden. Wer sich hierin unterrichten will, der findet dieselben in zahlreichen vortrefflichen Werken zusammengestellt, von denen wir z. B. das Taschenbuch von Böhm und Oppel, die Grundzüge der mikroskopischen Technik von Lee und P. Mayer, ferner die Bücher von O. Israel, Eberth, Kahlden und Schmorl erwähnen wollen. Zu diesen sollen die Grundzüge der Farbchemie nur eine Ergänzung sein. Obwohl vorwiegend auf die animale Histologie Bezug genommen worden ist, so wird doch auch wohl die Botanik einigen Nutzen aus dem Dargebotenen ziehen können.

Ich rechne bei diesem ersten derartigen Versuch für alle ihm sicher noch anhaftenden Unzulänglichkeiten und Mängel auf die gütige Nachsicht der Fachgenossen. Sollte mein Grundriss auch nur im geringsten dazu beitragen, das Verständniss und die Freude an der wisssenschaftlichen Färberei wieder zu beleben und die von ihm ausgehenden Anregungen diesem Zweige der Technik neue Freunde zuzuführen, so würde Verfasser darin den besten Lohn für seine Mühe sehen.

Königsberg, den 22. October 1900.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

Specieller Theil.

Allgemeiner Theil.

Einleitung.

Historisches, Zweck des Färbens, Werth der chemischen Farbenlehre.

Der Zweck des Färbens in der mikroskopischen Anatomie besteht darin, die morphologischen Einzelheiten der ungefärbt ziemlich gleichmässig graugelb erscheinenden Gewebstheile besser abzugrenzen und hervortreten zu lassen. Von dieser Idee geleitet, hatten schon 1843 gelegentlich und vorübergehend die Breslauer Botaniker F. Cohn und Göppert den Carmin bei ihren mikroskopischen Studien verwerthet. Seit 1857 ist dann Hartig auf Grund wirklich systematischer Untersuchungen mit Nachdruck für die Einführung dieses Färbemittels in die mikroskopische Technik eingetreten, aber erst Gerlach gelang es 1857, demselben dauerndes Bürgerrecht zu erwerben, weshalb auch dieser Forscher immer als Vater der Carminfärbung angeführt wird. 1865 wurde das Hämatoxylin von Böhmer in die Technik eingeführt, nachdem Waldeyer schon zwei Jahre vorher (1863), aber vergeblich, mit Blauholzextract zu färben versucht hatte. Andererseits war Waldeyer aber damals derjenige gewesen, der als Erster mit Anilinfarben Erfolg aufzuweisen hatte und somit eine ganz neue Aera der Forschung inauguriren konnte, und zwar war es das Rosanilinroth (Fuchsin) gewesen, dessen er sich zur Darstellung des Achsencylinders bedient hatte. Von ungeahnter und unumschränkter Bedeutung sollten dann die Anilinfarben besonders in der bakteriologischen Technik werden, nachdem 1875 Weigert durch Methylviolett, einen dem Fuchsin verwandten Farbstoff, die färberische Darstellung von Bacillen gelungen war. Den hohen Grad von Vollendung, den die moderne wissenschaftliche Färbetechnik erreicht hat, verdankt sie aber wohl in allererster Linie erst Ehrlich, an dessen Namen sich besonders die Methoden der Blutfärbung knüpfen, und dem es vorbehalten war, nach Verwendung der Anilinfarben als mikrochemischer Reagentien, der Forschung ganz neue Gebiete zu erschliessen. Ausgehend von der Eintheilung der Anilinfarben in basische und saure und der principiellen Gegensätz-

lichkeit, gelang ihm durch Anwendung von neutralen Farbstoffen [Triacid] die färberische Darstellung der neutrophilen Granula und die Abgrenzung der für die ganze Pathologie so überaus wichtigen polynucleären Eiterkörperchen von den übrigen farblosen Blutzellen.

Die ersten färberischen Bestrebungen in der Histologie hatten sich damit begnügt, bloss die Kerne in einem Gewebscomplex zu färben, um auf diese Weise durch die verschiedene äussere Gestalt und Anordnung derselben einen Einblick in die Architectur der Gewebsformation zu erlangen, indem man beispielsweise nach dieser Methode in die Lage gesetzt wird, verschiedene Territorien oder Schichten verschiedenartiger, also verschiedenwerthiger Gewebe abzugrenzen.

Aber nicht nur in der pathologischen, normalen und embryologischen Histologie, sondern auch in der cytologischen Forschung begnügte man sich anfangs mit blosser Kernfärbung, indem man zu isolirten unfixirten Zellen etwa von malignen Geschwülsten, zu Blutkörperchen, Geschlechtszellen oder einzelligen Lebewesen (Infusorien, Algen) Kernfärbemittel hinzusetzte, nur um den ungefärbt sich bloss undeutlich von der umgebenden Zellmasse abhebenden Kern durch die Färbung von dieser deutlicher abgrenzen zu können.

Ein weiterer Schritt vorwärts wurde gethan, als man daran ging, nun auch mehrere andere mit Rosanilin verwandte Anilinfarben für die Färbung fixirter Gewebe technisch zu versuchen und ihre eventuell specifisch-histologische Potenz zu erforschen. Einerseits bemühte man sich, etwa Kerne verschiedener Valenz verschiedener Gewebe in verschiedenen Farben zur Darstellung gelangen zu lassen, andererseits, die Kerne und die umgebenden Zellleiber beide verschieden gefärbt zu erhalten. Bei diesem Punkte setzen auch die eigentlichen farbchemischen Bestrebungen der histologischen Technik ein, da man sehr bald erkannte, dass sich nicht alle Farbstoffe gleichwerthig erwiesen und man bemüht sein musste, die verschiedenen besonderen Eigenschaften derselben hinsichtlich ihres gewebsfärbenden Vermögens thunlichst aufzuklären.

Schon vorher hatte man erkannt und erfuhr es bei diesen Studien immer mehr, dass ebenfalls auch die einzelnen Gewebstheile hinsichtlich ihrer Färbbarkeit gewisse des Studiums würdige Differenzen aufwiesen. Dass morphologisch verschiedenartige Theile, wie Kerne verschiedener Gewebe, Kerne im Gegensatz zum Zellleib, sich färberisch verschieden verhielten, konnte

weniger überraschen; interessanter aber schien es, dass innerhalb einer morphologischen Einheit unter zusammengehörigen und morphologisch gleichartigen Elementen chemische Differenzen durch die Färbung aufgedeckt wurden, die nicht physikalische Zufälligkeit sein konnten, sondern sich nur als verschiedene physiologische Functionszustände erklären liessen. (Kerne in den verschiedenen Functionszuständen einer Drüse etc.) Wenn es sich ferner zeigte, dass sich zwar Kokken, nicht aber Bacillen mit Hämatoxylin färben liessen, und dass, während sonst alle übrigen kernfärbenden Anilinfarben von der Leibessubstanz der Bacillen aufgenommen wurden, hier das Safranin fast völlig versagte, so ist dies wohl kaum anders zu erklären, als dass chemische Differenzen zwischen dem Nuclein der Gewebskerne und dem der Bacillen vorhanden sind. Umgekehrt sind Methylgrün einerseits, Methylviolett und Malachitgrün andrerseits sehr nahe verwandte Anilinfarben, aber das erste hat eine geradezu specifische Affinität gerade für Nuclein; Sudan, Alkanna, Cyanin sind besonders als Fettfärber in Gebrauch. Auch dies muss ein Ausdruck der Beziehungen zwischen der chemischen Constitution des Farbstoffs (der in Fett löslich ist), und der des Gewebes sein. Solche chemischen Studien liessen sich natürlich nicht auf die alte rein morphologische Methode mittelst einfacher singulärer Färbungen betreiben, sondern die betreffenden Differenzen traten wesentlich nur hervor, wenn man mehrere Farbstoffe nacheinander oder noch besser gleichzeitig in Gemischen anwandte. Da es nun durchaus wünschenswerth erschien, nicht nur das morphologisch zusammengehörige von anderweitigem Gewebe abzugrenzen, sondern auch das chemisch gleichwerthige als solches zu erkennen, so lag es auf der Hand, dass man sich vorher über die Natur der betreffenden in Anwendung kommenden Farbstoffe orientieren und sich mit den Gesetzmässigkeiten ihrer Wirkung vertraut machen musste. Schon früher hatte man zur morphologischen Abgrenzung möglichst complementäre Contrastfarben angewandt und bei dem histologischen Färben ebenso wie beim technologisch-industriellen die möglichst grosse Echtheit eines Farbstoffs schätzen gelernt. Da nämlich im Gegensatz zum industriellen Färben das histologische nicht auf gleichmässig diffuser Anfärbung des Ge-

welches beruht, sondern da man, wie erwähnt, nur Gleichwerthiges in gleicher Weise gefärbt zu erhalten wünscht, Anderwerthiges aber ungefärbt oder mit anderer Farbe gefärbt, so ist alles histologische Farben ein „Differenziren“. Dieses aber beruht sehr häufig blos auf der grösseren oder geringeren Echtheit der Farbstoffe. Der grösste Fortschritt aber war es, der die grössten histologischen Erfolge zeitigte, als man einzusehen begann, dass der Färbeprocess ein chemischer sei und alle Farbstoffe, um solche zu sein, entweder basischen oder sauren Charakter haben müssen.

Je mehr man sich nun zur Erklärung der sich darbietenden Phänomene einem eingehenderen Studium der Farbchemie zuwandte, um so mehr sah man ein, dass sich alle Eigenschaften des Farbstoffes, seine Nuance, seine färberische Kraft, sein chemischer Charakter und seine etwaigen speciellen Sondereigenthümlichkeiten aus seiner chemischen Constitution heraus erklären lassen müssten. So trat zu den früheren rein morphologisch-descriptiven Bestrebungen nun mehr und mehr ein bio- und histochemisches Moment hinzu. Während man sich früher z. B. mit blosser Kernfärbung begnügt hatte, muss man jetzt mit basischen Kernfarben eine distinkte Chromatinfärbung verlangen. Gerade diese distinkteren Kernfärbungen ermöglichten nun aber auch wieder vice versa ein genaueres Eindringen in die specielle Morphologie des Zellkernes und gerade hier ergaben sich auch hoch interessante morphologische Unterschiede zwischen den Kernen verschiedener histologischer und physiologischer Valenz: Drüsenzellen vor und nach der Secretion, unreife und reife Blutzellen, junge und alte Ganglienzellen, Spermatogonien und Spermatocyten etc..

Während man sich also ehedem bemüht hatte, die verschiedenen morphologischen Bestandtheile überhaupt bloss zu färben und dem Auge besser sichtbar zu machen, ganz gleich mit welchen Mitteln und ohne Rücksicht auf etwaige chemische [illegible] das Bestreben [illegible] die Theile auch [illegible] Farbstoffen zu tingiren. An [illegible] Färbungen trat jetzt [illegible]

[illegible] für den Augen- [illegible] auch dauer-

hafte Färbungen zu erzielen, d. h. man will nicht nur der jeweiligen wissenschaftlichen Forderung und Fragestellung entsprechend gefärbte Präparate haben, sondern auch den Ansprüchen der Praxis genügende. Grade jene chemischen Färbungen liefern aber nun keineswegs auch immer echte Färbungen. Auch hier war also auf Grund des theoretischen Studiums zwischen zwei sonst hinsichtlich ihres chemischen Charakters und ihrer Nuance gleichartigen Farbstoffen eine Auswahl zu treffen, und zu Gunsten des echteren zu entscheiden. Dass fast die meisten wissenschaftlichen Färbemethoden des Differenzirens auf der Echtheit der Farbstoffe basiren, haben wir schon erwähnt, aber auch für rein practische Utilitätsfragen muss die ausübende und angewandte Farbchemie zu Rathe gezogen werden und sich der Gang der wissenschaftlichen Forschung den zur Verfügung stehenden practischen Mitteln anbequemen. Z. B. sind für die übliche Methode der Conservirung in Balsam nicht alle Farbstoffe gleich gut anwendbar. Trotz aller seiner sonstigen vorzüglichen und färberisch werthvollen Eigenschaften hat Methylgrün die unliebsame Eigenschaft in Balsampräparaten mit der Zeit aus den Zellen völlig ausgezogen zu werden.

Andere Anilinfarben wieder werden durch das beim Aufhellen oft benutzte Nelkenöl aus den Schnitten ausgezogen, welchem Uebelstand man indess allenfalls durch Umgehung des Nelkenöles und Ersatz desselben durch Cajeputöl, Rosmarinöl und dergleichen ausweichen kann. Ferner ist auch das bedeutend schonender als Alkohol entwässernde Anilin in Bezug auf seine entfärbende Eigenschaft stellenweise noch weniger indifferent manchen Anilinfarben gegenüber als der Alkohol. Dasselbe gilt vom Creosot und Phenol. Schliesslich sind auch die Lösungsmenstruen der Einschlussmittel, der Balsame und Harze, nicht immer gleichgültig. Am schlechtesten scheinen hier Chloroform und Terpentinöl zu sein. Aber auch das Xylol ist vielen Anilinfarben gegenüber kein ganz harmloses Mittel, während es die natürlichen Farbstoffe (Hämatoxylin, Carmin) unbeeinflusst zu lassen scheint.

Um sich durch solche practische Gesichtspunkte nicht in der wissenschaftlichen Auswahl der Farbstoffe beeinflussen lassen

zu brauchen, verfährt man wohl am besten so, dass man in verdünntem Santel- oder Cedernöl die Schnitte aufhellt und dann nicht in Balsam oder Dammarlack, sondern in eingedicktem Cedernöl einschliesst. Allerdings ist die Dauer der ersteren Procedur sowohl wie das Harzigwerden des Oeles eine unverhältnissmässig lange. Immerhin kann man auch hier sehen, welche Bedeutung der theoretischen Farbenlehre selbst für practische Fragen zukommt.

Obwohl also im Grossen und Ganzen ihrer Constitution nach verwandte Farbstoffe gleiche Eigenschaften haben, so sind doch zwei Farbstoffe hinsichtlich ihres tinctoriellen Verhaltens kaum je ganz gleich und ist je nach dem bestimmten Zwecke eine Auswahl zu treffen. Methylviolett und Cresyviolett sind äusserst ähnlich constituirt; doch ist letzteres hinsichtlich der Färbung der Mastzellkörnungen stärker metachromatisch. Toluidinblau und Methylenblau sind ganz nahe verwandte Farbstoffe; ersteres giebt aber für Nissl'sche Granula angeblich bessere Resultate. Ein gleiches gilt vom Erythrosin, welches, obwohl dem Eosin ganz analog constituirt, doch die Grundsubstanz der Nervenzellen distinkter färben soll, wie letzteres. Eosin und S-Fuchsin sind beides saure rothe Farbstoffe; doch ist ersteres geeigneter zur Färbung des Hämoglobins. Gentianaviolett und Methylviolett sind durchaus analog constituirt, doch ist ersteres als Pararosanilin allein geeignet wegen seiner Verwandtschaft zum Jod, zur Gram'schen Färbung verwandt zu werden, eine Verwandtschaft, die den Homorosanilinfarbstoffen abgeht. Bordeaux giebt ähnliche rothe Plasmafärbungen wie S-Fuchsin; constitutionell steht es den Sulfosäuren der Azofarbstoffe, speciell dem Orange-G sehr nahe, trotzdem unterscheidet es sich von den beiden genannten Farbstoffen dadurch, dass es für Centrosomen- und Kernspindelreste keine Verwandtschaft zu haben scheint u. s. f. Auch hier bietet sich der wissenschaftlichen Färbetechnik in der Histologie eine Anzahl von Aufgaben und ihren Untersuchungen ein weites Feld.

Auch sonst kommen rein äusserliche Gesichtspunkte bisweilen zur Massgabe bei der Auswahl der verschiedenen in anderer Hinsicht vielleicht gleichwerthigen Farbstoffe. Z. B.

eignen sich, wo es auf das descriptive Studium der Kernmorphologie ankommt, die hellen, links spectralen rothen und grünen Kernfarben wegen ihrer Transparenz weniger gut als die dunkleren blauen und violetten, während unser Auge umgekehrt gewöhnt ist, die Umgebung der Zellkerne, die Zellleiber, in helleren Farbtönen tingirt zu sehen.

Mit der Zeit war nun auch die Technik der Vorbehandlung der Präparate ausserordentlich ausgebildet worden, denn man färbte ja nun nicht mehr frisches und überlebendes, sondern „fixirtes“ Material. Je nachdem verschiedenes in verschiedener Weise darzustellen beabsichtigt wurde, fixirte man mit verschiedenen Mitteln, fällte durch Coagulation bald diese bald jene morphologische oder functionelle Einheit aus der Summe der protoplasmatischen Substanzen aus, deren Integrität die Zelle ausmacht. Diese Fixation blieb natürlich auch nicht ohne Einfluss auf die Färbbarkeit der Präparate. Speciell die Fixation mit Osmiumsäure und auch Chromsäure schliesst verschiedene Farbstoffe von ihrer Verwendung überhaupt aus.

Aber auch sonst wird die natürliche Affinität des zu färbenden Materials durch solche fixirenden Chemikalien erheblich beeinflusst. Ein gechromtes Präparat zeigt zu dem Farbstoff nicht mehr dieselbe Verwandtschaft, wie sie etwa durch Hitze oder in Alkohol fixirte Zellen aufweisen würden u. s. w. Hierdurch wurde dann die Veranlassung gegeben, sich bei der industriellen Technologie Belehrung und Aufklärung über die Wirkung und Anwendung der Beizen zu holen, welche, wie es scheint auch in der histologischen Technik mit der Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnen dürften. Allerdings rechnet die industrielle Färberei ja blos mit 3 überall stets in gleicher Form auftretenden Gespinnstfasern, während die Zahl der tingiblen basophilen und oxyphilen Substrate in der Histologie in Folge der Abstufungen in ihrem chemischen Verhalten eine ungeheure ist. Trotzdem besteht begründete Aussicht, dass es auch hier gelingen wird, mit Berücksichtigung der Erfahrungen der Industrie, ebenso wie für Centrosomen, Kernspindeln, elastische Fasern u. s. w., so auch für jede biochemische Individualität der Zellmorphologie überhaupt, eine specifische Beize

und einen dazu gehörigen Farbstoff zu finden, durch welche es ermöglicht wird, diese umschriebene Individualität als solche zu erweisen, d. h. dieselbe so different oder echt zu färben, dass sie sich von allem Aehnlichen, Verwandten, aber doch nicht identischen, abhebt.

Dieses ist schliesslich wohl der Endzweck alles histologischen Färbens.

Capitel I.

Constitution und allgemeine Eigenschaften der Farbstoffe.

§ 1. Ueber die Eintheilung der Farbstoffe.

Es ist in der histologischen Technik vor allem maassgebend, ob ein Farbstoff basisch oder ob er sauer ist, was von seiner chemischen Constitution abhängig ist. Es ist jedoch nicht angängig, im folgenden die Farbstoffe nach diesem Princip in basische und saure zu klassificiren, sondern es scheint geeigneter, sie nach jenen Molekülgruppen einzutheilen, welche als Farbbildungskerne ihnen ihren Farbstoffcharakter verleihen. Wir unterscheiden hiernach die Klassen der Triphenylmethane, der Azofarben, Azine u. s. w. In jeder dieser Klassen können dann die verschiedenen einzelnen Farbstoffe basischen oder sauren Charakter haben. Die basischen Farbstoffe sind nun die Salze von Farbbasen, die sauren solche von Farbsäuren. Diese Salze stehen also etwa in demselben Verhältniss zu einander wie z. B. essigsaures Chrom und chromsaures Kali.

§ 2. Einiges über das allgemeine Verhalten der Farbsalze im Gegensatz zu ihren freien färbenden Principien.

Viele basische Farbstoffe, wie Methylenblau, Methylgrün, Malachitgrün u. a. kommen als Chlorzinkdoppelsalze in den Handel, manche sauren als leichtlösliche Bisulfitdoppelverbindungen, wie Narceïn, Azarin-R, Naphtazarin. Die freien, meist farblosen oder mattgelben Farbbasen sind käuflich kaum erhältlich, werden in praxi auch nicht verwendet, weil sie in Wasser relativ schwer löslich sind. Man wendet daher stets die Salze und zwar die einsäurigen gefärbten an, obwohl auch die Anwendung der Farbbasen eine Färbung ermöglicht. Das Triamidotriphenyl-

carbinol ist farblos, seine einsäurigen Verbindungen, auch die mit den Gewebsfasern, sind roth (Fuchsin). Die Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrol bilden blaue Salze und blaue Lacke. Das farblose Leucoauramin bildet mit Essigsäure blaue Salze, die Carbinolbase des nichtmethylirten Malachitgrün bei Oxydation violette Salze u. s. f.

Was die sauren Farbstoffe anbetrifft, so sind ebenfalls die freien Säuren viel schwerer wasserlöslich als ihre Salze mit den alkalischen Leichtmetallen. Z. B. Tetrabromfluoresceïn ist viel schwerer löslich als Eosin, weshalb die histologische Vorschrift, zur Blutfärbung ersteres statt des Eosin zu benutzen, durchaus jeder Begründung entbehrt, ganz abgesehen davon, dass die französische Methode (Ranvier, Wissotzky) die freie Säure aus dem Eosin durch Fällen mit Alaun herzustellen, durchaus irrationell erscheint. Was die Sulfosäuren anbetrifft, so kommen diese auch nur als Farbsalze in den Handel, desgleichen die meisten sauren Carboxylfarbstoffe (Oxycarbonsäuren). Anders mit den Phenolen und Nitrophenolen, welche meist als freie Säuren angewandt werden, letztere bei substantiver Färbung, erstere (Alizarin) bei adjectiver.

Wie bei den basischen Farbstoffen meist nur die Salze schön gefärbt sind, die freien Basen aber ungefärbt oder schwach gefärbt erscheinen, so auch bei den sauren Farbstoffen. Phenolphtalein ist farblos, bildet mit Alkalien rothe Salze, Fluoresceïn ist mattgelb, bildet mit Alkali leuchtend roth fluorescirendes Uranin, gelbes Corallin wird durch Alkalien roth, das fast ungefärbte Benzaurinanhydrid löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, das in Wasser fast unlösliche schwach gelbliche Alizarin bildet mit Alkalien violette lösliche Verbindungen. Picrinsäure ist hellgelb, Ammoniumpikrat dunkelorangefarben.

Wie bei der Färbung mit basischen Farbstoffen nur die Farbbase aufgenommen wird, so ist es bei der Färbung mit sauren Farbstoffen auch nur die Farbsäure, welche, in Freiheit gesetzt, sich mit dem Alkali der Faser zu einem je nach der Wasserlöslichkeit mehr minder waschechten Salz, oder mit dem Metalloxyd einer etwaigen Beize zu einer unlöslichen oft sogar säureechten Verbindung (Lack) vereinigt. Es tritt also bei der Färbung mit gefärbten Salzen erst eine Zersetzung derselben

ein und dann wieder eine Neubildung zwischen dem färbenden Princip derselben und dem Gewebe. Dies spricht für einen chemischen Vorgang bei der Färbung; es wird nicht physicalisch das gefärbte Salz in den Poren des Gewebes aufgespeichert. Meist, aber nicht immer, ist die Farbe des Lackes die gleiche wie die der löslichen Salze. Alizarin bildet mit Alkali sowie mit gewissen Metalloxyden violette Verbindungen, bei substantiver Färbung färbt es indes kaum mattgelb. Alizarinsulfosäure ist in bräunlicher Nuance in Wasser löslich, seine Lacke und Alkalisalze sind blaugrün, substantiv färbt es das Gewebe aber auch nur unecht schwach mattgelbbraun. Dieser Unterschied in der Färbung, den diese Beizenfarbstoffe einmal bei Bildung löslicher Alkalisalze und dann bei substantiver Färbung, d. h. Verbindung mit der Gewebsfaser geben, ist auch geeignet für chemische Vorgänge bei der Färbung zu sprechen. Färbt man substantiv mit wasserlöslichem violettem Natronalizarat, so entsteht dasselbe, als ob man mit dem freien Alizarin substantiv gefärbt hätte; es ist kaum vom Entstehen einer violetten Färbung die Rede; durch die Gewebssäure tritt sofort Zersetzung des Salzes aber keine Neubildung des Salzes mit der Gewebsbase ein; es entsteht weil die Gewebssäure meist stärker ist als die Gewebsbase, eine schmutzig mattgelbe Färbung. Man sagt, das Alizarin hat substantiv keine Affinität zum Gewebe. Gerade die Färbungen mit den Alizarinsalzen sprechen für die chemische Theorie der Färbung, obwohl scheinbar die Färbung mit den freien Säuren eher für eine physicalische Bindung spricht, da ja hier dieselben mit dem Gewebe kein gefärbtes Salz bilden, sondern in annähernd ungefärbtem Zustand aufgenommen werden. Ebenso löst sich das saure Benzaurin in Alkalien mit violetter Farbe, färbt aber substantiv Wolle und Seide in saurem Bade gelb.

Was schliesslich die Sulfofarbstoffe anbetrifft, so haben ebenfalls viele, speciell die Sulfosäuren der Amidoazokörper, als freie Säuren eine andere Nuance als ihre Alkalisalze. Auch hier wird nur die freie Säure von der Faser aufgenommen. Eine Ausnahme machen die Salzfarben, die Salze der Benzidinpolyazosulfosäuren, die sich als solche, d. h. in Form ihrer Salze, direct unmittelbar auf ungebeizter Baumwolle fixiren.

Dieses Wenige über einige allgemeine Eigenschaften der Farbsalze vorausgeschickt, kommen wir nun zu unserem eigentlichen Thema. Es fragt sich, wie ist denn das färbende Princip solch eines Farbsalzes, die freie Farbbase oder Farbsäure beschaffen? Mit anderen Worten: Welche Kriterien haben wir, um einen basischen Farbstoff an seiner Constitution als solchen zu erkennen, und wodurch erscheint ein saurer Farbstoff als solcher?

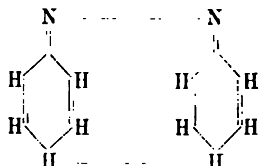
Jene Hauptgruppen, nach denen wir die Farbstoffe eintheilen, heissen chromophore Gruppen. Diese erzeugen zunächst Muttersubstanzen von Farbstoffen, sogenannte Chromogene, welche z. Th. zwar gefärbt sind, aber noch völlig indifferenten Charakter haben und selbst ohne weiteres noch nicht im Stande sind, Gewebe anzufärben. Erst durch Aenderung dieses chemisch indifferenten Charakters in Folge des Eintrittes freier, mit dem Gewebe Salze bildender, haptophorer basischer oder saurer Gruppen ins Molekül werden diese Chromogene in Farbstoffe verwandelt. § 3. Die chromophore Gruppe.

Wir hätten also an einem Farbstoff zu unterscheiden einen centralen Farbbildungskern oder Chromophor und an demselben freie salzbildende haptophore Seitengruppen.

Bei einer näheren Betrachtung der Gruppen, welche als Chromophore wirken, finden wir, dass dieselben meistens aus mehrwerthigen Elementen bestehen und ausser etwa vorhandenem Kohlenstoff oft noch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten. Als einwerthiges Chromophor steht fast vereinzelt die Nitrogruppe da. Diese ist aber allein nicht im Stande einen Kohlenwasserstoff zu einer gefärbten Verbindung zu machen, sondern dazu gehört die Mitwirkung eines salzbildenden Radicals (meist OH), welches wohl mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bilden dürfte. Aehnlich liegen die Verhältnisse, wenn ein mehrwerthiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche unter einander nicht in Verbindung stehen, wie z. B. bei den einfachen Ketonen, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie den ringförmig constituirten einfachen Ketonen (Xanthonen) Färbung vorliegt.

Das Azobenzol bildet in dieser Hinsicht eine scheinbare Ausnahme. Es ist nämlich ein intensiv gefärbtes und starkes

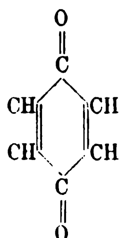
Chromogen, obwohl sonst durch Substitution nur eines Wasserstoffatoms in einen Benzolring, selbst wenn zwei solcher Ringe durch ein zweiwerthiges Radical verkettet werden — wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten werden. Das liesse sich nur so erklären, dass dem Azobenzol gar nicht die einfache Constitutionsformel $C_6H_5N=NC_6H_5$ zukommt, sondern dass zwischen den beiden Benzolkernen eine Art Bindung vorliegt nach Analogie der Chinone. Das ist besonders aus der grossen Leichtigkeit zu schliessen, mit der das Azobenzol in ein Diphenylderivat, das Benzidin, übergeht. Nach dieser Hypothese käme dem Azobenzol die Formel



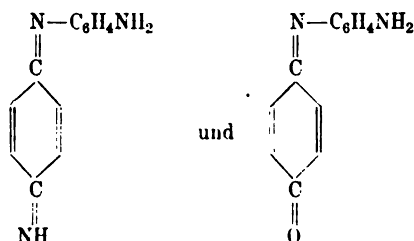
zu, und speciell die substituirten Azokörper, die eigentlichen Azofarbstoffe, lassen sich unschwer auf Grund ihrer Tautomerie mit den Hydrazonen, dem Chinontypus einreihen. Oxyazobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$ wäre dann als Benzochinonphenylhydrazon $C_6H_5-NH-N=C_6H_4=O$ aufzufassen. Somit gelingt es schliesslich, sämmtliche Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen und sie als Chinonderivate zu betrachten. Wir gehen dabei aus von der Ketongruppe $C=O$. Dieselbe ist, namentlich wenn sie, wie in den Anthrachinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwerthige Radicale, wie Schwefel oder durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt werden, und es entstehen dann die Gruppen $C=S$ und $C=N-$, bei welchen die chromophoren Eigenschaften noch erheblich gesteigert sind. Die Derivate der Thiobenzophenone und Ketonimide sind stärkere Farbkörper als die Benzophenonderivate, (ebenso wie ja auch die Schwefelpyronine stärker zu sein scheinen als die Pyronine, Thiazine stärker als die Oxazine). Die Derivate der einfachen Ketone sind daher meist ungefärbt, die der Thioketone, Ketonimide und Hydazone hingegen gefärbt.

Die Gruppe $C=O$ scheint nun eigentlich nur im ge-

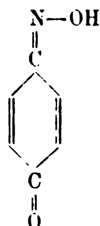
schlossenen Kohlenstoffring als Chromophor zur Geltung zu kommen. Will man daher alle Farbstoffe dem Typus der Doppelketone (Ortho- und Parachinone) unterordnen, so muss man als Constitutionsformel des Chinons die Schreibweise



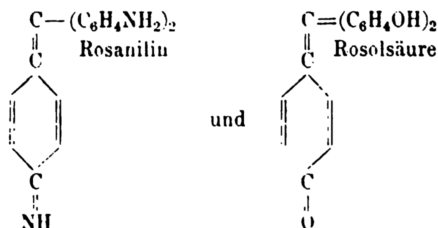
zu Grunde legen. Dann hätten die Chinonimide, *Indamin* und *Indophenol* die Formeln



die Chinonoxime die Formel

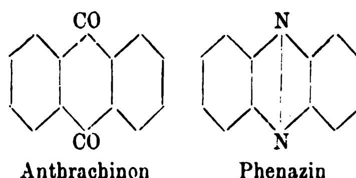


und auch im *Rosanilin* der *Rosolsäure*, sowie im *Auramin* und *Benzophenon* kann eine ähnliche Constitution angenommen werden wie



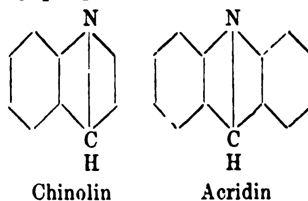
wo der Sauerstoff der einen Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest vertreten wäre.

Analog den Parachinonen sind die Orthochinone constituirt, welche zu den Azinen überleiten. Man kann also auch in den ringförmig constituirten Farbstoffen das Chinon bezw. die C=O- oder C=N-Gruppe nachweisen. In dem Azinring sind die beiden in Parastellung befindlichen CO-Gruppen des Anthrachinon (Diketon) durch tertiäre Stickstoffatome vertreten.



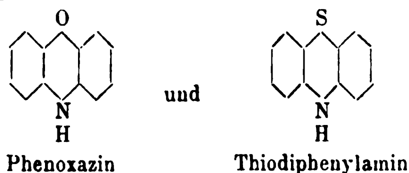
Anthrachinon Phenazin

Den Azinen sind in gewisser Hinsicht das Chinolin und das Acridin analog, bei denen nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten ist, weshalb wohl auch die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt wie die der Azine ist.



Chinolin Acridin

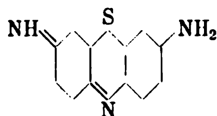
Aehnliche mehrgliedrige Ringe entstehen, wenn ein zweiwerthiges Element, wie Sauerstoff, Schwefel oder die Imidgruppe zwischen die beiden Benzolkerne substituirter Diphenylamine in Orthostellung zum Stickstoff tritt. Z. B.



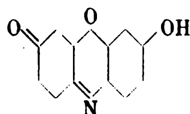
Phenoxazin Thiodiphenylamin

Derartige Ringe selbst wirken nun zwar nicht als Chromophore, da sie bei der Hydrirung während der Salzbildung gesprengt werden, indessen sind ihre Amido- und Oxyderivate die Leucoverbindungen wichtiger Farbstoffe, der Oxazine und Thiazine, welche analog den Indaminen und Indophenolen einen Parachinon-st enthalten und sich von diesen nur durch das Vorhanden-

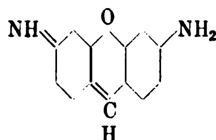
sein des in der Orthobindung befindlichen zweiwerthigen Elements unterscheiden. Hiernach käme dem Thionin die Formel zu



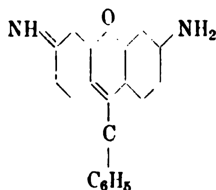
und dem Resorufin die Formel



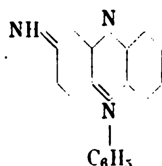
An Stelle des zweiwerthigen Elements kann ferner auch die freie oder substituirte Imidgruppe, an Stelle des tertiär gebundenen Stickstoffs auch hier der dreiwerthige Methanrest $\equiv$CH oder Phenylmethanrest $\equiv C—C_6H_5$ auftreten. Z. B. einfachstes Pyronin



Rosamin



und einfachstes Indulin



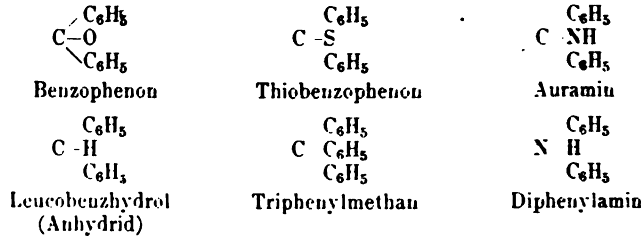
Wir finden also bei den einfachen Chinonen die Ketongruppe und als den wesentlichsten Theil derselben den Sauerstoff, der sich ausser durch Schwefel durch Stickstoff (Imidgruppe) oder Kohlenstoff (Methangruppe) bezw. $N—C_6H_5$ und $C—C_6H_5$ substituiren lässt. Ebenso lassen sich bei den ringförmigen Doppelchinonen die verbindenden CO-Gruppen ausser durch Schwefel durch N bezw. NH oder $N—C_6H_5$ durch O oder CH bezw. $C—C_6H_5$ ersetzen. Zu den einfachen offenen

Chinonfarbstoffen gehören von den Phenylmethanen die Benzophenone, Auramine, Rosaniline und Aurine; von den Diphenylaminen die Indamine.

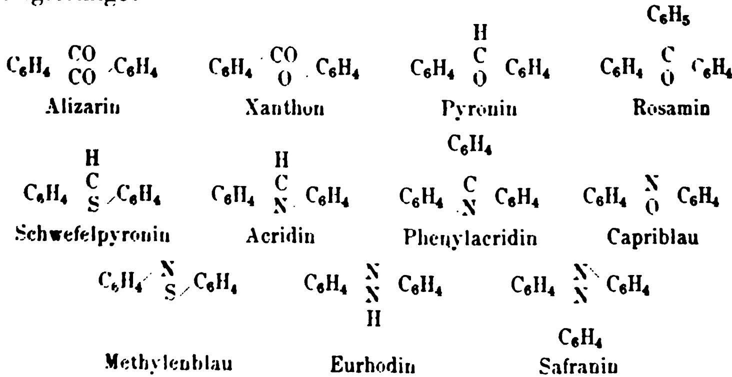
Zu den ringförmigen Doppelketonen gehören die Alizarine und Xanthone, die Azine und Oxazine, die Acridine, und, von den Phenylmethanen, die Pyronine und Fluoresceïne (Phtaleïne).

Wir hätten demnach etwa folgende Chromogene.

Offene:



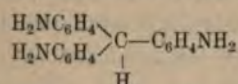
Ringförmige:



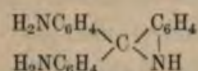
In einem gefärbten basischen Farbstoff erkannten wir als färbendes Princip die selbst meist nicht gefärbte Farbbase, welche gewöhnlich erst bei der Salzbildung sich färbt bezw. Körpern, mit denen sie sich salzartig verbindet, Farbe mittheilt. Eine farblose Farbbase färbt so eine Säure an. Man unterscheidet nun speciell bei den Rosanilinen die Leucobase von der meist ebenfalls farblosen Carbinolbase. Nur letztere ist in freiem Zustande möglich und erhältlich, in dem fertigen Farbsalz muss man dagegen die Leucobase als färbenden Bestandtheil annehmen.

Was die Constitution dieser Leucobase und Carbinolbase des

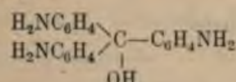
Rosanilins betrifft, so wäre darüber folgendes zu sagen. Leucobasen entstehen, wenn man in das Chromogen Triphenylmethan Amido- oder Oxygruppen in Parastellung zum Methanrest einführt. Demnach hat das Leucanilin die Formel



Oxydirt man diesen Körper, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt. Es entsteht **Rosanilin**



Dieser Körper besteht aber nur in Form seiner Salze. In Freiheit gesetzt, addirt er Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

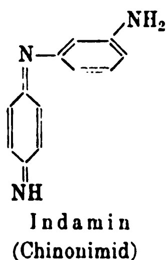


über. Mit anderen Worten: die Carbinol- oder Rosanilinbasen verbinden sich mit Säuren unter Wasserabspaltung zu gefärbten Salzen, die nun die Leucobasen enthalten, die als hypothetische Reductionsproducte der Carbinolbasen zu gelten haben. Die Leucobasen selbst sind als solche nicht befähigt mit Säuren Salze zu bilden; sie müssen zu dem Zweck erst durch Oxydation in die Carbinole verwandelt werden. Es sind demnach die freien Carbinolkörper einfache Hydroxyl- und Amidoderivate des Benzol, während man in den fertigen Farbstoffen selbst eine den Chinonen analoge Gruppe mit Keton- oder Imidoradical annehmen muss. Solche salzbildende Imidgruppe am Chinonring haben wir nicht nur in den offenen basischen Farbkörpern, den Salzen des **Auramin** (Ketonimid), **Rosanilin** und **Indamin**, sondern auch in den ringförmigen, den Salzen des **Pyronin**, **Acridin**, Phenoxazin und Phenazin, also z. B. dem **Rosamin**, **Safranin** und **Indulin**. Statt der Imidgruppe haben das Sauerstoffatom an dieser Stelle des Chinonringes bei den offenen Farbkörpern die Indophenole und Rosolsäure (Aurin), von den ringförmigen die Oxazone Eurhodole, Safranole und Indone.

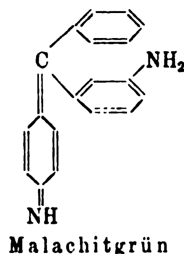
Wie man den ringbildenden Stickstoff von dem N in der Imidogruppe am Chinonring und dem N der in das Chromogen eingeführten Amidogruppen unterscheiden muss, so ist auch von dem Chinonsauerstoff zu unterscheiden einmal der ringbildende und verbindende Sauerstoff des Oxazine und Pyronine, ferner der Sauerstoff der eingeführten OH-Gruppen. Ausser der sauerstoffenthaltenden Keton- resp. Chinongruppe und der basisches NH führenden Chinonimidgruppe haben wir also in den Leucobasen und Farbstoffen noch etwaiges Amidobenzol (Anilin) und Oxybenzol (Phenol) zu unterscheiden, während die Carbinole nur solche letztere enthalten. Ein basischer Körper, der alle drei möglichen Sauerstoffe an den drei verschiedenen Stellen führt, ist z. B. das Resorufin, während etwa Safranin den Stickstoff an allen drei bezw. sogar vier Stellen besitzt.

Die chinoïden Formeln für die Leucobasen einzelner Farbkörper einfachster Constitution wären demnach:

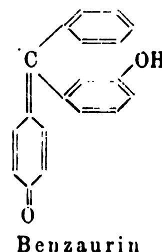
1. Offen constituirte



Indamin
(Chinonimid)

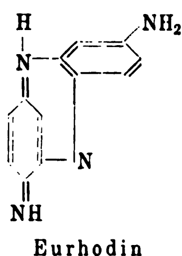


Malachitgrün

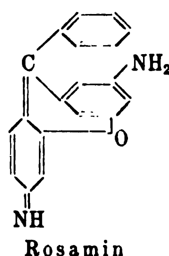


Benzaurin

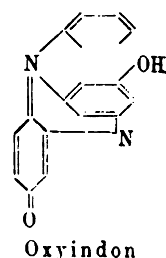
2. Ringförmige



Eurhodin



Rosamin

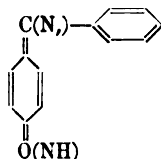


Oxyindon

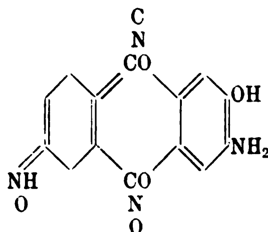
Entsprechend hat man sich die Formeln des Auramin, Benzophenon, Methylenblau u. s. w. vorzustellen.

Farbstoffe sind also gefärbte Kohlenwasserstoffe der aroma-

tischen Reihe, die Benzol- oder Naphtalinringe bezw. zweifach hydrirte Benzolringe führen und somit dann Abkömmlinge sind des Chinon (Diketon). Solche Benzol- oder Chinonkerne kommen in den Farbstoffen als singuläre vor (z. B. Nitrosofarben) oder auch in der Mehrzahl, wo sie dann durch N oder C zusammengehalten werden. Dieses zusammenhaltende Atom tritt an Stelle des einen Chinonsauerstoffs bezw. Benzolwasserstoffs. Das andere Sauerstoffatom kann durch die NH-Gruppe ersetzt werden.

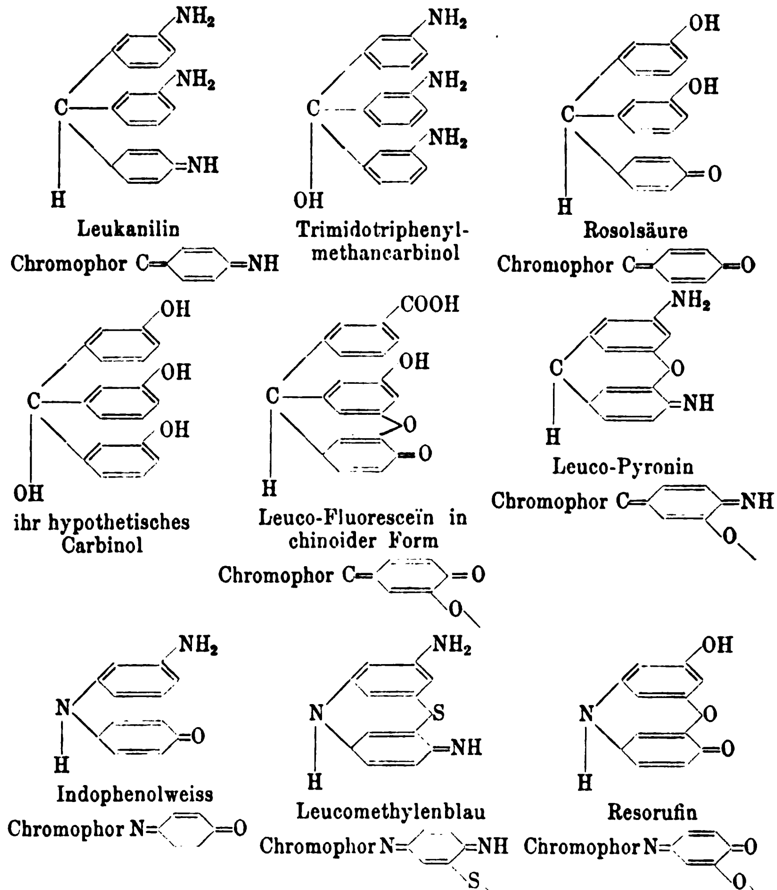


Manchmal können die Benzolkerne auch an zwei Stellen zusammengehalten werden und es entstehen dann Ringe. An zweiter Bindungsstelle pflegt ebenfalls N, ferner O,S und CO aufzutreten. Diese die Chinonkerne verkettenden Elemente oder Radicale bilden mit der am Endpunkt des einen Chinons befindlichen NH- etc. Gruppe das Chromophor des Farbstoffs. Die an den seitlichen Eckpunkten der Kerne auftretenden NH_2- und OH-Gruppen sind bloss die salzbildenden basischen oder sauren Seitenketten. Das Schema eines solchen Farbstoffes wäre dann also

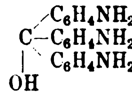


Die das Chromophor bildenden Elemente plus ihren Chinon- und Benzolkernen bilden ein Chromogen. Durch Hinzutritt der salzbildenden haptophoren Seitengruppen entsteht der Farbstoff.

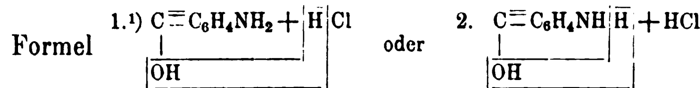
Kehren wir nun zur Schreibweise der Farbstoffe bezw. ihrer Leucobasen einerseits und der Carbinole andererseits zurück, so hätten wir folgende Formeln:



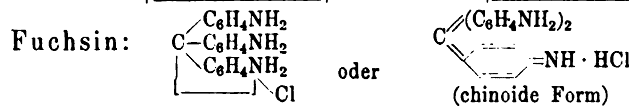
Wir würden also zu schreiben haben: Rosanilinbase, Triamido-triphenylmethancarbinol



Dieselbe bildet mit Salzsäure unter Wasserabspaltung nach der Formel



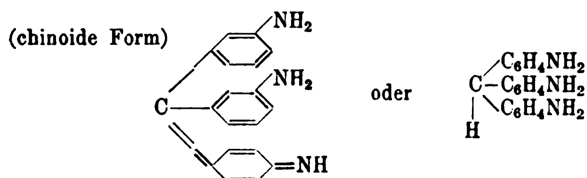
Fuchsin:



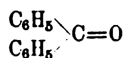
1) S. S. 82 unter Malachitgrün und 84 unter Benzhydrol.

wobei sich der Säurerest an einer Amido- bezw. Imidogruppe verankert, d. h. die Salzbildung an einer Amidogruppe stattfindet; hierbei wird der Stickstoff derselben fünfwerthig und tritt mit dem Methankohlenstoff in direkte Bindung.

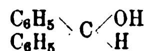
Leukanilin wäre dann



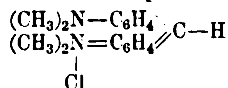
Dasselbe gilt, wie für die Triphenylmethane, so auch für die Diphenylmethane, das Benzophenon und Ketonimid (Auramin) (s. S. 87 ff.). Das Chromogen vom Benzophenon hätte demnach die Formel



Durch nascenten Wasserstoff wird es zu dem entsprechenden Benzhydrol reducirt



welches sich wie ein Carbinol mit Säuren zu (blauen) Salzen verbindet, in denen es dann weiter als Anhydrid existirt. Das salzsaure Tetramethyldiamidobenzophenon hätte dann die Formel

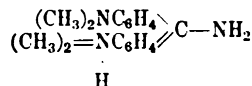


Dem einfachsten Auramin kommt die Formel zu

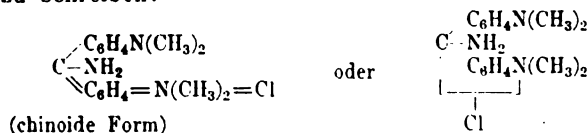


welche dem Benzophenon entspricht.

In seinen gelben Salzen hätte das Tetramethyl-Leukauramin die Formel:



Die Salze selbst wären entsprechend denen des Benzhydrols aber zu schreiben:



lichkeit, gelang ihm durch Anwendung von neutralen Farbstoffen [Triacid] die färberische Darstellung der neutrophilen Granula und die Abgrenzung der für die ganze Pathologie so überaus wichtigen polynucleären Eiterkörperchen von den übrigen farblosen Blutzellen.

Die ersten färberischen Bestrebungen in der Histologie hatten sich damit begnügt, bloss die Kerne in einem Gewebscomplex zu färben, um auf diese Weise durch die verschiedene äussere Gestalt und Anordnung derselben einen Einblick in die Architectur der Gewebsformation zu erlangen, indem man beispielsweise nach dieser Methode in die Lage gesetzt wird, verschiedene Territorien oder Schichten verschiedenartiger, also verschiedenwerthiger Gewebe abzugrenzen.

Aber nicht nur in der pathologischen, normalen und embryologischen Histologie, sondern auch in der cytologischen Forschung begnügte man sich anfangs mit blosser Kernfärbung, indem man zu isolirten unfixirten Zellen etwa von malignen Geschwülsten, zu Blutkörperchen, Geschlechtszellen oder einzelligen Lebewesen (Infusorien, Algen) Kernfärbemittel hinzusetzte, nur um den ungefärbt sich bloss undeutlich von der umgebenden Zellmasse abhebenden Kern durch die Färbung von dieser deutlicher abgrenzen zu können.

Ein weiterer Schritt vorwärts wurde gethan, als man daran ging, nun auch mehrere andere mit Rosanilin verwandte Anilinfarben für die Färbung fixirter Gewebe technisch zu versuchen und ihre eventuell specifisch-histologische Potenz zu erforschen. Einerseits bemühte man sich, etwa Kerne verschiedener Valenz verschiedener Gewebe in verschiedenen Farben zur Darstellung gelangen zu lassen, andererseits, die Kerne und die umgebenden Zellleiber beide verschieden gefärbt zu erhalten. Bei diesem Punkte setzen auch die eigentlichen farbchemischen Bestrebungen der histologischen Technik ein, da man sehr bald erkannte, dass sich nicht alle Farbstoffe gleichwerthig erwiesen und man bemüht sein musste, die verschiedenen besonderen Eigenschaften derselben hinsichtlich ihres gewebsfärbenden Vermögens thunlichst aufzuklären.

Schon vorher hatte man erkannt und erfuhr es bei diesen Studien immer mehr, dass ebenfalls auch die einzelnen Gewebstheile hinsichtlich ihrer Färbbarkeit gewisse des Studiums würdige Differenzen aufwiesen. Dass morphologisch verschiedenartige Theile, wie Kerne verschiedener Gewebe, Kerne im Gegensatz zum Zellleib, sich färberisch verschieden verhielten, konnte

weniger überraschen; interessanter aber schien es, dass innerhalb einer morphologischen Einheit unter zusammengehörigen und morphologisch gleichartigen Elementen chemische Differenzen durch die Färbung aufgedeckt wurden, die nicht physikalische Zufälligkeit sein konnten, sondern sich nur als verschiedene physiologische Functionszustände erklären liessen. (Kerne in den verschiedenen Functionszuständen einer Drüse etc.) Wenn es sich ferner zeigte, dass sich zwar Kokken, nicht aber Bacillen mit Hämatoxylin färben liessen, und dass, während sonst alle übrigen kernfärbenden Anilinfarben von der Leibessubstanz der Bacillen aufgenommen wurden, hier das Safranin fast völlig versagte, so ist dies wohl kaum anders zu erklären, als dass chemische Differenzen zwischen dem Nuclein der Gewebskerne und dem der Bacillen vorhanden sind. Umgekehrt sind Methylgrün einerseits, Methylviolett und Malachitgrün andrerseits sehr nahe verwandte Anilinfarben, aber das erste hat eine geradezu specifische Affinität gerade für Nuclein; Sudan, Alkanna, Cyanin sind besonders als Fettfärber in Gebrauch. Auch dies muss ein Ausdruck der Beziehungen zwischen der chemischen Constitution des Farbstoffs (der in Fett löslich ist), und der des Gewebes sein. Solche chemischen Studien liessen sich natürlich nicht auf die alte rein morphologische Methode mittelst einfacher singulärer Färbungen betreiben, sondern die betreffenden Differenzen traten wesentlich nur hervor, wenn man mehrere Farbstoffe nacheinander oder noch besser gleichzeitig in Gemischen anwandte. Da es nun durchaus wünschenswerth erschien, nicht nur das morphologisch zusammengehörige von anderweitigem Gewebe abzugrenzen, sondern auch das chemisch gleichwerthige als solches zu erkennen, so lag es auf der Hand, dass man sich vorher über die Natur der betreffenden in Anwendung kommenden Farbstoffe orientieren und sich mit den Gesetzmässigkeiten ihrer Wirkung vertraut machen musste. Schon früher hatte man zur morphologischen Abgrenzung möglichst complementäre Contrastfarben angewandt und bei dem histologischen Färben ebenso wie beim technologisch-industriellen die möglichst grosse Echtheit eines Farbstoffs schätzen gelernt. Da nämlich im Gegensatz zum industriellen Färben das histologische nicht auf gleichmässig diffuser Anfärbung des Ge-

webes beruht, sondern da man, wie erwähnt, nur Gleichwerthiges in gleicher Weise gefärbt zu erhalten wünscht, Anderwerthiges aber ungefärbt oder mit anderer Farbe gefärbt, so ist alles histologische Färben ein „Differenziren“. Dieses aber beruht sehr häufig blos auf der grösseren oder geringeren Echtheit der Farbstoffe. Der grösste Fortschritt aber war es, der die grössten histologischen Erfolge zeitigte, als man einzusehen begann, dass der Färbeprocess ein chemischer sei und alle Farbstoffe, um solche zu sein, entweder basischen oder sauren Charakter haben müssen.

Je mehr man sich nun zur Erklärung der sich darbietenden Phänomene einem eingehenderen Studium der Farbchemie zuwandte, um so mehr sah man ein, dass sich alle Eigenschaften des Farbstoffes, seine Nuance, seine färberische Kraft, sein chemischer Charakter und seine etwaigen speciellen Sondereigenthümlichkeiten aus seiner chemischen Constitution heraus erklären lassen müssten. So trat zu den früheren rein morphologisch-descriptiven Bestrebungen nun mehr und mehr ein bio- und histochemisches Moment hinzu. Während man sich früher z. B. mit blosser Kernfärbung begnügt hatte, muss man jetzt mit basischen Kernfarben eine distinkte Chromatinfärbung verlangen. Gerade diese distinkteren Kernfärbungen ermöglichten nun aber auch wieder vice versa ein genaueres Eindringen in die specielle Morphologie des Zellkernes und gerade hier ergaben sich auch hoch interessante morphologische Unterschiede zwischen den Kernen verschiedener histologischer und physiologischer Valenz Drüsenzellen vor und nach der Secretion, unreife und reife Blutzellen, junge und alte Ganglienzellen, Spermatogonien und Spermatocyten etc..

Während man sich also ehedem bemüht hatte, die verschiedenen morphologischen Bestandtheile überhaupt bloss zu färben und dem Auge besser sichtbar zu machen, ganz gleich mit welchen Mitteln und ohne Rücksicht auf etwaige chemische Affinitäten, so trat jetzt das Bestreben hervor, die Theile auch mit den chemisch adäquaten Farbstoffen zu tingiren. An Stelle der früheren meist „physikalischen“ Färbungen trat jetzt die chemische Differenzialfärbung.

Nun kommt es oft aber nicht so darauf an, für den Augenblick instructive Bilder zu erhalten, als vielmehr auch dauer-

hafte Färbungen zu erzielen, d. h. man will nicht nur der jeweiligen wissenschaftlichen Forderung und Fragestellung entsprechend gefärbte Präparate haben, sondern auch den Ansprüchen der Praxis genügende. Grade jene chemischen Färbungen liefern aber nun keineswegs auch immer echte Färbungen. Auch hier war also auf Grund des theoretischen Studiums zwischen zwei sonst hinsichtlich ihres chemischen Charakters und ihrer Nuance gleichartigen Farbstoffen eine Auswahl zu treffen, und zu Gunsten des echteren zu entscheiden. Dass fast die meisten wissenschaftlichen Färbemethoden des Differenzirens auf der Echtheit der Farbstoffe basiren, haben wir schon erwähnt, aber auch für rein practische Utilitätsfragen muss die ausübende und angewandte Farbchemie zu Rathe gezogen werden und sich der Gang der wissenschaftlichen Forschung den zur Verfügung stehenden practischen Mitteln anbequemen. Z. B. sind für die übliche Methode der Conservirung in Balsam nicht alle Farbstoffe gleich gut anwendbar. Trotz aller seiner sonstigen vorzüglichen und färberisch werthvollen Eigenschaften hat Methylgrün die unliebsame Eigenschaft in Balsampräparaten mit der Zeit aus den Zellen völlig ausgezogen zu werden.

Andere Anilinfarben wieder werden durch das beim Aufhellen oft benutzte Nelkenöl aus den Schnitten ausgezogen, welchem Uebelstand man indess allenfalls durch Umgehung des Nelkenöles und Ersatz desselben durch Cajeputöl, Rosmarinöl und dergleichen ausweichen kann. Ferner ist auch das bedeutend schonender als Alkohol entwässernde Anilin in Bezug auf seine entfärbende Eigenschaft stellenweise noch weniger indifferent manchen Anilinfarben gegenüber als der Alkohol. Dasselbe gilt vom Creosot und Phenol. Schliesslich sind auch die Lösungsmenstruen der Einschlussmittel, der Balsame und Harze, nicht immer gleichgültig. Am schlechtesten scheinen hier Chloroform und Terpentinöl zu sein. Aber auch das Xylol ist vielen Anilinfarben gegenüber kein ganz harmloses Mittel, während es die natürlichen Farbstoffe (Hämatoxylin, Carmin) unbeeinflusst zu lassen scheint.

Um sich durch solche practische Gesichtspunkte nicht in der wissenschaftlichen Auswahl der Farbstoffe beeinflussen lassen

zu brauchen, verfährt man wohl am besten so, dass man in verdünntem Santel- oder Cedernöl die Schnitte aufhellt und dann nicht in Balsam oder Dammarlack, sondern in eingedicktem Cedernöl einschliesst. Allerdings ist die Dauer der ersteren Procedur sowohl wie das Harzigwerden des Oeles eine unverhältnissmässig lange. Immerhin kann man auch hier sehen, welche Bedeutung der theoretischen Farbenlehre selbst für practische Fragen zukommt.

Obwohl also im Grossen und Ganzen ihrer Constitution nach verwandte Farbstoffe gleiche Eigenschaften haben, so sind doch zwei Farbstoffe hinsichtlich ihres tinctoriellen Verhaltens kaum je ganz gleich und ist je nach dem bestimmten Zwecke eine Auswahl zu treffen. Methylviolett und Cresyviolett sind äusserst ähnlich constituirt; doch ist letzteres hinsichtlich der Färbung der Mastzellkörnungen stärker metachromatisch. Toluidinblau und Methylenblau sind ganz nahe verwandte Farbstoffe; ersteres giebt aber für Nissl'sche Granula angeblich bessere Resultate. Ein gleiches gilt vom Erythrosin, welches, obwohl dem Eosin ganz analog constituirt, doch die Grundsubstanz der Nervenzellen distinkter färben soll, wie letzteres. Eosin und S-Fuchsin sind beides saure rothe Farbstoffe; doch ist ersteres geeigneter zur Färbung des Hämoglobins. Gentianaviolett und Methylviolett sind durchaus analog constituirt, doch ist ersteres als Pararosanilin allein geeignet wegen seiner Verwandtschaft zum Jod, zur Gram'schen Färbung verwandt zu werden, eine Verwandtschaft, die den Homorosanilinfarbstoffen abgeht. Bordeaux giebt ähnliche rothe Plasmafärbungen wie S-Fuchsin; constitutionell steht es den Sulfosäuren der Azofarbstoffe, speciell dem Orange-G sehr nahe, trotzdem unterscheidet es sich von den beiden genannten Farbstoffen dadurch, dass es für Centrosomen- und Kernspindelreste keine Verwandtschaft zu haben scheint u. s. f. Auch hier bietet sich der wissenschaftlichen Färbetechnik in der Histologie eine Anzahl von Aufgaben und ihren Untersuchungen ein weites Feld.

Auch sonst kommen rein äusserliche Gesichtspunkte bisweilen zur Massgabe bei der Auswahl der verschiedenen in anderer Hinsicht vielleicht gleichwerthigen Farbstoffe. Z. B.

eignen sich, wo es auf das descriptive Studium der Kernmorphologie ankommt, die hellen, links spectralen rothen und grünen Kernfarben wegen ihrer Transparenz weniger gut als die dunkleren blauen und violetten, während unser Auge umgekehrt gewöhnt ist, die Umgebung der Zellkerne, die Zellleiber, in helleren Farbtönen tingirt zu sehen.

Mit der Zeit war nun auch die Technik der Vorbehandlung der Präparate ausserordentlich ausgebildet worden, denn man färbte ja nun nicht mehr frisches und überlebendes, sondern „fixirtes“ Material. Je nachdem verschiedenes in verschiedener Weise darzustellen beabsichtigt wurde, fixirte man mit verschiedenen Mitteln, fällte durch Coagulation bald diese bald jene morphologische oder functionelle Einheit aus der Summe der protoplasmatischen Substanzen aus, deren Integrität die Zelle ausmacht. Diese Fixation blieb natürlich auch nicht ohne Einfluss auf die Färbbarkeit der Präparate. Speciell die Fixation mit Osmiumsäure und auch Chromsäure schliesst verschiedene Farbstoffe von ihrer Verwendung überhaupt aus.

Aber auch sonst wird die natürliche Affinität des zu färbenden Materials durch solche fixirenden Chemikalien erheblich beeinflusst. Ein gechromtes Präparat zeigt zu dem Farbstoff nicht mehr dieselbe Verwandtschaft, wie sie etwa durch Hitze oder in Alkohol fixirte Zellen aufweisen würden u. s. w. Hierdurch wurde dann die Veranlassung gegeben, sich bei der industriellen Technologie Belehrung und Aufklärung über die Wirkung und Anwendung der Beizen zu holen, welche, wie es scheint auch in der histologischen Technik mit der Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnen dürften. Allerdings rechnet die industrielle Färberei ja blos mit 3 überall stets in gleicher Form auftretenden Gespinnstfasern, während die Zahl der tingiblen basophilen und oxyphilen Substrate in der Histologie in Folge der Abstufungen in ihrem chemischen Verhalten eine ungeheure ist. Trotzdem besteht begründete Aussicht, dass es auch hier gelingen wird, mit Berücksichtigung der Erfahrungen der Industrie, ebenso wie für Centrosomen, Kernspindeln, elastische Fasern u. s. w., so auch für jede biochemische Individualität der Zellmorphologie überhaupt, eine specifische Beize

und einen dazu gehörigen Farbstoff zu finden, durch welche es ermöglicht wird, diese umschriebene Individualität als solche zu erweisen, d. h. dieselbe so different oder echt zu färben, dass sie sich von allem Aehnlichen, Verwandten, aber doch nicht identischen, abhebt.

Dieses ist schliesslich wohl der Endzweck alles histologischen Färbens.

Capitel I.

Constitution und allgemeine Eigenschaften der Farbstoffe.

I. Ueber lie Einilung der irbstoffe.

Es ist in der histologischen Technik vor allem maassgebend, ob ein Farbstoff basisch oder ob er sauer ist, was von seiner chemischen Constitution abhängig ist. Es ist jedoch nicht angängig, im folgenden die Farbstoffe nach diesem Princip in basische und saure zu klassificiren, sondern es scheint geeigneter, sie nach jenen Molekülgruppen einzutheilen, welche als Farbbildungskerne ihnen ihren Farbstoffcharakter verleihen. Wir unterscheiden hiernach die Klassen der Triphenylmethane, der Azofarben, Azine u. s. w. In jeder dieser Klassen können dann die verschiedenen einzelnen Farbstoffe basischen oder sauren Charakter haben. Die basischen Farbstoffe sind nun die Salze von Farbbasen, die sauren solche von Farbsäuren. Diese Salze stehen also etwa in demselben Verhältniss zu einander wie z. B. essigsaures Chrom und chromsaures Kali.

. Einiges r das allieine Verilten der bsalze im gensatz zu n freien irbenden incipien.

Viele basische Farbstoffe, wie Methylenblau, Methylgrün, Malachitgrün u. a. kommen als Chlorzinkdoppelsalze in den Handel, manche sauren als leichtlösliche Bisulfitdoppelverbindungen, wie Narcein, Azarin-R, Naphtazarin. Die freien, meist farblosen oder mattgelben Farbbasen sind käuflich kaum erhältlich, werden in praxi auch nicht verwendet, weil sie in Wasser relativ schwer löslich sind. Man wendet daher stets die Salze und zwar die einsäurigen gefärbten an, obwohl auch die Anwendung der Farbbasen eine Färbung ermöglicht. Das Triamidotriphenyl-

carbinol ist farblos, seine einsäurigen Verbindungen, auch die mit den Gewebsfasern, sind roth (Fuchsin). Die Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrol bilden blaue Salze und blaue Lacke. Das farblose Leucoauramin bildet mit Essigsäure blaue Salze, die Carbinolbase des nichtmethylirten Malachitgrün bei Oxydation violette Salze u. s. f.

Was die sauren Farbstoffe anbetrifft, so sind ebenfalls die freien Säuren viel schwerer wasserlöslich als ihre Salze mit den alkalischen Leichtmetallen. Z. B. Tetrabromfluoresceïn ist viel schwerer löslich als Eosin, weshalb die histologische Vorschrift, zur Blutfärbung ersteres statt des Eosin zu benutzen, durchaus jeder Begründung entbehrt, ganz abgesehen davon, dass die französische Methode (Ranvier, Wissotzky) die freie Säure aus dem Eosin durch Fällen mit Alaun herzustellen, durchaus irrationell erscheint. Was die Sulfosäuren anbetrifft, so kommen diese auch nur als Farbsalze in den Handel, desgleichen die meisten sauren Carboxylfarbstoffe (Oxycarbonsäuren). Anders mit den Phenolen und Nitrophenolen, welche meist als freie Säuren angewandt werden, letztere bei substantiver Färbung, erstere (Alizarin) bei adjectiver.

Wie bei den basischen Farbstoffen meist nur die Salze schön gefärbt sind, die freien Basen aber ungefärbt oder schwach gefärbt erscheinen, so auch bei den sauren Farbstoffen. Phenolphtalein ist farblos, bildet mit Alkalien rothe Salze, Fluoresceïn ist mattgelb, bildet mit Alkali leuchtend roth fluorescirendes Uranin, gelbes Corallin wird durch Alkalien roth, das fast ungefärbte Benzaurinanhydrid löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, das in Wasser fast unlösliche schwach gelbliche Alizarin bildet mit Alkalien violette lösliche Verbindungen. Picrinsäure ist hellgelb, Ammoniumpikrat dunkelorangefarben.

Wie bei der Färbung mit basischen Farbstoffen nur die Farbbase aufgenommen wird, so ist es bei der Färbung mit sauren Farbstoffen auch nur die Farbsäure, welche, in Freiheit gesetzt, sich mit dem Alkali der Faser zu einem je nach der Wasserlöslichkeit mehr minder waschechten Salz, oder mit dem Metalloxyd einer etwaigen Beize zu einer unlöslichen oft sogar säureechten Verbindung (Lack) vereinigt. Es tritt also bei der Färbung mit gefärbten Salzen erst eine Zersetzung derselben

ein und dann wieder eine Neubildung zwischen dem färbenden Princip derselben und dem Gewebe. Dies spricht für einen chemischen Vorgang bei der Färbung; es wird nicht physicalisch das gefärbte Salz in den Poren des Gewebes aufgespeichert. Meist, aber nicht immer, ist die Farbe des Lackes die gleiche wie die der löslichen Salze. Alizarin bildet mit Alkali sowie mit gewissen Metalloxyden violette Verbindungen, bei substantiver Färbung färbt es indes kaum mattgelb. Alizarinsulfosäure ist in bräunlicher Nuance in Wasser löslich, seine Lacke und Alkalisalze sind blaugrün, substantiv färbt es das Gewebe aber auch nur unecht schwach mattgelbbraun. Dieser Unterschied in der Färbung, den diese Beizenfarbstoffe einmal bei Bildung löslicher Alkalisalze und dann bei substantiver Färbung, d. h. Verbindung mit der Gewebsfaser geben, ist auch geeignet für chemische Vorgänge bei der Färbung zu sprechen. Färbt man substantiv mit wasserlöslichem violettem Natronalizarat, so entsteht dasselbe, als ob man mit dem freien Alizarin substantiv gefärbt hätte; es ist kaum vom Entstehen einer violetten Färbung die Rede; durch die Gewebssäure tritt sofort Zersetzung des Salzes aber keine Neubildung des Salzes mit der Gewebsbase ein; es entsteht weil die Gewebssäure meist stärker ist als die Gewebsbase, eine schmutzig mattgelbe Färbung. Man sagt, das Alizarin hat substantiv keine Affinität zum Gewebe. Gerade die Färbungen mit den Alizarinsalzen sprechen für die chemische Theorie der Färbung, obwohl scheinbar die Färbung mit den freien Säuren eher für eine physicalische Bindung spricht, da ja hier dieselben mit dem Gewebe kein gefärbtes Salz bilden, sondern in annähernd ungefärbtem Zustand aufgenommen werden. Ebenso löst sich das saure Benzaurin in Alkalien mit violetter Farbe, färbt aber substantiv Wolle und Seide in saurem Bade gelb.

Was schliesslich die Sulfofarbstoffe anbetrifft, so haben ebenfalls viele, speciell die Sulfosäuren der Amidoazokörper, als freie Säuren eine andere Nuance als ihre Alkalisalze. Auch hier wird nur die freie Säure von der Faser aufgenommen. Eine Ausnahme machen die Salzfarben, die Salze der Benzidinpolyazosulfosäuren, die sich als solche, d. h. in Form ihrer Salze, direct unmittelbar auf ungebeizter Baumwolle fixiren.

Dieses Wenige über einige allgemeine Eigenschaften der Farbsalze vorausgeschickt, kommen wir nun zu unserem eigentlichen Thema. Es fragt sich, wie ist denn das färbende Princip solch eines Farbsalzes, die freie Farbbase oder Farbsäure beschaffen? Mit anderen Worten: Welche Kriterien haben wir, um einen basischen Farbstoff an seiner Constitution als solchen zu erkennen, und wodurch erscheint ein saurer Farbstoff als solcher?

§ 3. Die chromophore Gruppe.

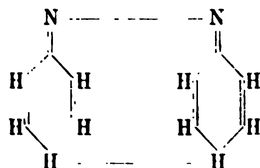
Jene Hauptgruppen, nach denen wir die Farbstoffe eintheilen, heissen chromophore Gruppen. Diese erzeugen zunächst Muttersubstanzen von Farbstoffen, sogenannte Chromogene, welche z. Th. zwar gefärbt sind, aber noch völlig indifferenten Charakter haben und selbst ohne weiteres noch nicht im Stande sind, Gewebe anzufärben. Erst durch Aenderung dieses chemisch indifferenten Charakters in Folge des Eintrittes freier, mit dem Gewebe Salze bildender, haptophorer basischer oder saurer Gruppen ins Molekül werden diese Chromogene in Farbstoffe verwandelt.

Wir hätten also an einem Farbstoff zu unterscheiden einen centralen Farbbildungskern oder Chromophor und an demselben freie salzbildende haptophore Seitengruppen.

Bei einer näheren Betrachtung der Gruppen, welche als Chromophore wirken, finden wir, dass dieselben meistens aus mehrwerthigen Elementen bestehen und ausser etwa vorhandenem Kohlenstoff oft noch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten. Als einwerthiges Chromophor steht fast vereinzelt die Nitrogruppe da. Diese ist aber allein nicht im Stande einen Kohlenwasserstoff zu einer gefärbten Verbindung zu machen, sondern dazu gehört die Mitwirkung eines salzbildenden Radicals (meist OH), welches wohl mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bilden dürfte. Aehnlich liegen die Verhältnisse, wenn ein mehrwerthiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche unter einander nicht in Verbindung stehen, wie z. B. bei den einfachen Ketonen, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie den ringförmig constituirten einfachen Ketonen (Xanthonen) Färbung vorliegt.

Das Azobenzol bildet in dieser Hinsicht eine scheinbare Ausnahme. Es ist nämlich ein intensiv gefärbtes und starkes

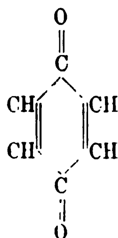
Chromogen, obwohl sonst durch Substitution nur eines Wasserstoffatoms in einen Benzolring, selbst wenn zwei solcher Ringe durch ein zweiwerthiges Radical verkettet werden — wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten werden. Das liesse sich nur so erklären, dass dem Azobenzol gar nicht die einfache Constitutionsformel $C_6H_5N=NC_6H_5$ zukommt, sondern dass zwischen den beiden Benzolkernen eine Art Bindung vorliegt nach Analogie der Chinone. Das ist besonders aus der grossen Leichtigkeit zu schliessen, mit der das Azobenzol in ein Diphenylderivat, das Benzidin, übergeht. Nach dieser Hypothese käme dem Azobenzol die Formel



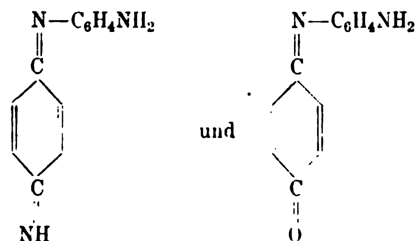
zu, und speciell die substituirten Azokörper, die eigentlichen Azofarbstoffe, lassen sich unschwer auf Grund ihrer Tautomerie mit den Hydrazonen, dem Chinontypus einreihen. Oxyazobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$ wäre dann als Benzochinonphenylhydrazon $C_6H_5 NH-N=C_6H_4=O$ aufzufassen. Somit gelingt es schliesslich, sämmtliche Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen und sie als Chinonderivate zu betrachten. Wir gehen dabei aus von der Ketongruppe $C=O$. Dieselbe ist, namentlich wenn sie, wie in den Anthrachinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwerthige Radicale, wie Schwefel oder durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt werden, und es entstehen dann die Gruppen $C=S$ und $C=N$ –, bei welchen die chromophoren Eigenschaften noch erheblich gesteigert sind. Die Derivate der Thiobenzophenone und Ketonimide sind stärkere Farbkörper als die Benzophenonderivate, ebenso wie ja auch die Schwefelpyronine stärker zu sein scheinen als die Pyronine, Thiazine stärker als die Oxazine. Die Derivate der einfachen Ketone sind daher meist ungefärbt, die der Farbketone, Ketonimide und Hydrazone hingegen gefärbt.

Die Gruppe C [illegible] O [illegible] im ge-

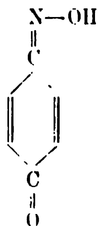
schlossenen Kohlenstoffring als Chromophor zur Geltung zu kommen. Will man daher alle Farbstoffe dem Typus der Doppelketone (Ortho- und Parachinone) unterordnen, so muss man als Constitutionsformel des Chinons die Schreibweise



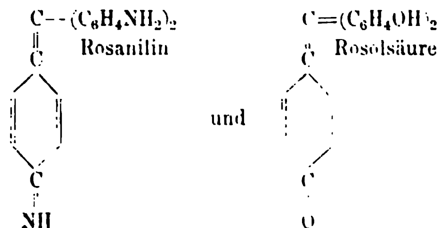
zu Grunde legen. Dann hätten die Chinonimide, Indamin und Indophenol die Formeln



die Chinonoxime die Formel

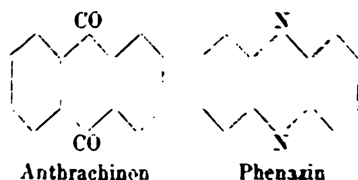


und auch im Rosanilin der Rosolsäure, sowie im Auramin und Benzophenon kann eine ähnliche Constitution angenommen werden wie



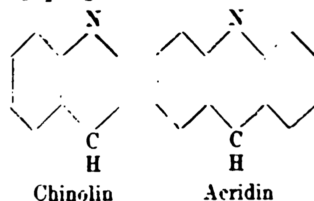
wo der Sauerstoff der einen Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest vertreten wäre.

Analog den Parachinonen sind die Orthochinone constituirt, welche zu den Azinen überleiten. Man kann also auch in den ringförmig constituirten Farbstoffen das Chinon bezw. die C=O- oder C=N-Gruppe nachweisen. In dem Azinring sind die beiden in Parastellung befindlichen CO-Gruppen des Anthrachinon (Diketon) durch tertiäre Stickstoffatome vertreten.



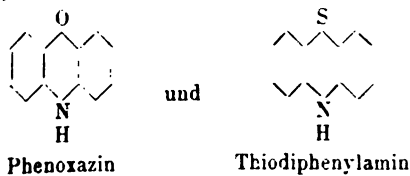
Anthrachinon Phenazin

Den Azinen sind in gewisser Hinsicht das Chinolin und das Acridin analog, bei denen nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten ist, weshalb wohl auch die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt wie die der Azine ist.



Chinolin Acridin

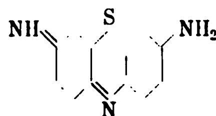
Aehnliche mehrgliedrige Ringe entstehen, wenn ein zweiwerthiges Element, wie Sauerstoff, Schwefel oder die Imidgruppe zwischen die beiden Benzolkerne substituirter Diphenylamine in Orthostellung zum Stickstoff tritt. Z. B.



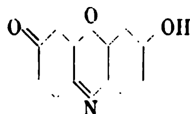
Phenoxazin Thiodiphenylamin

Derartige Ringe selbst wirken nun zwar nicht als Chromophore, da sie bei der Hydrirung während der Salzbildung gesprengt den, indessen sind ihre Amido- und Oxyderivate die Leuco-ungen wichtiger Farbstoffe, der Oxazine und Thiazine, alog den Indaminen und Indophenolen einen Parachinon-und sich von diesen nur durch das Vorhanden-

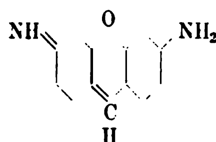
sein des in der Orthobindung befindlichen zweiwerthigen Elements unterscheiden. Hiernach käme dem Thionin die Formel zu



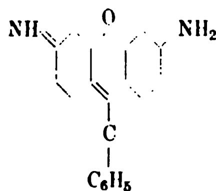
und dem Resorufin die Formel



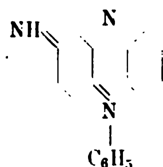
An Stelle des zweiwerthigen Elements kann ferner auch die freie oder substituirte Imidgruppe, an Stelle des tertiär gebundenen Stickstoffs auch hier der dreiwerthige Methanrest $\equiv$CH oder Phenylmethanrest $\equiv C—C_6H_5$ auftreten. Z. B. einfachstes Pyronin



Rosamin



und einfachstes Indulin



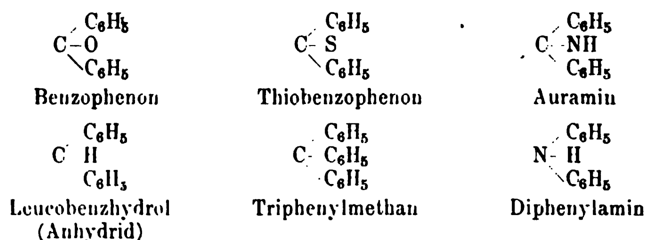
Wir finden also bei den einfachen Chinonen die Ketongruppe und als den wesentlichsten Theil derselben den Sauerstoff, der sich ausser durch Schwefel durch Stickstoff (Imidgruppe) oder Kohlenstoff (Methangruppe) bezw. $N—C_6H_5$ und $C—C_6H_5$ substituiren lässt. Ebenso lassen sich bei den ringförmigen Doppelchinonen die verbindenden CO-Gruppen ausser durch Schwefel durch N bezw. NH oder $N—C_6H_5$ durch O oder CH bezw. $C—C_6H_5$ ersetzen. Zu den einfachen offenen

Chinonfarbstoffen gehören von den Phenylmethanen die Benzophenone, Auramine, Rosaniline und Aurine; von den Diphenylaminen die Indamine.

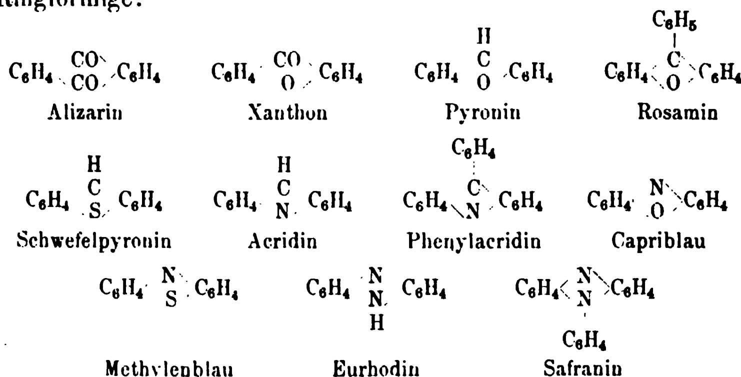
Zu den ringförmigen Doppelketonen gehören die Alizarine und Xanthone, die Azine und Oxazine, die Acridine, und, von den Phenylmethanen, die Pyronine und Fluoresceïne (Phtaleïne).

Wir hätten demnach etwa folgende Chromogene.

Offene:



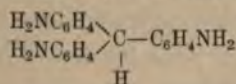
Ringförmige:



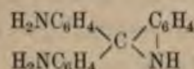
In einem gefärbten basischen Farbstoff erkannten wir als färbendes Princip die selbst meist nicht gefärbte Farbbase, welche gewöhnlich erst bei der Salzbildung sich färbt bezw. Körpern, mit denen sie sich salzartig verbindet, Farbe mittheilt. Eine farblose Farbbase färbt so eine Säure an. Man unterscheidet nun speciell bei den Rosanilinen die Leucobase von der meist ebenfalls farblosen Carbinolbase. Nur letztere ist in freiem Zustande möglich und erhältlich, in dem fertigen Farbsalz muss man dagegen die Leucobase als färbenden Bestandtheil annehmen.

Was die Constitution dieser Leucobase und Carbinolbase des

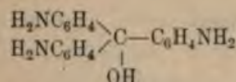
Rosanilins betrifft, so wäre darüber folgendes zu sagen. Leucobasen entstehen, wenn man in das Chromogen Triphenylmethan Amido- oder Oxygruppen in Parastellung zum Methanrest einführt. Demnach hat das Leucanilin die Formel



Oxydirt man diesen Körper, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt. Es entsteht Rosanilin



Dieser Körper besteht aber nur in Form seiner Salze. In Freiheit gesetzt, addirt er Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

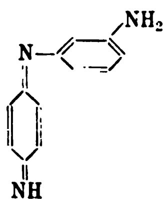


über. Mit anderen Worten: die Carbinol- oder Rosanilinbasen verbinden sich mit Säuren unter Wasserabspaltung zu gefärbten Salzen, die nun die Leucobasen enthalten, die als hypothetische Reductionsproducte der Carbinolbasen zu gelten haben. Die Leucobasen selbst sind als solche nicht befähigt mit Säuren Salze zu bilden; sie müssen zu dem Zweck erst durch Oxydation in die Carbinole verwandelt werden. Es sind demnach die freien Carbinolkörper einfache Hydroxyl- und Amidoderivate des Benzol, während man in den fertigen Farbstoffen selbst eine den Chinonen analoge Gruppe mit Keton- oder Imidoradical annehmen muss. Solche salzbildende Imidgruppe am Chinonring haben wir nicht nur in den offenen basischen Farbkörpern, den Salzen des Auramin (Ketonimid), Rosanilin und Indamin, sondern auch in den ringförmigen, den Salzen des Pyronin, Acridin, Phenoxazin und Phenazin, also z. B. dem Rosamin, Safranin und Indulin. Statt der Imidgruppe haben das Sauerstoffatom an dieser Stelle des Chinonringes bei den offenen Farbkörpern die Indophenole und Rosolsäure (Aurin), von den ringförmigen die Oxazone Eurhodole, Safranole und Indone.

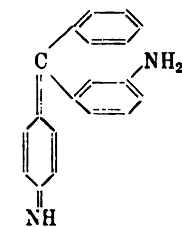
Wie man den ringbildenden Stickstoff von dem N in der Imidogruppe am Chinonring und dem N der in das Chromogen eingeführten Amidogruppen unterscheiden muss, so ist auch von dem Chinonsauerstoff zu unterscheiden einmal der ringbildende und verbindende Sauerstoff des Oxazine und Pyronine, ferner der Sauerstoff der eingeführten OH-Gruppen. Ausser der sauerstoffenthaltenden Keton- resp. Chinongruppe und der basisches NH führenden Chinonimidgruppe haben wir also in den Leucobasen und Farbstoffen noch etwaiges Amidobenzol (Anilin) und Oxybenzol (Phenol) zu unterscheiden, während die Carbinole nur solche letztere enthalten. Ein basischer Körper, der alle drei möglichen Sauerstoffe an den drei verschiedenen Stellen führt, ist z. B. das Resorufin, während etwa Safranin den Stickstoff an allen drei bezw. sogar vier Stellen besitzt.

Die chinoïden Formeln für die Leucobasen einzelner Farbkörper einfachster Constitution wären demnach:

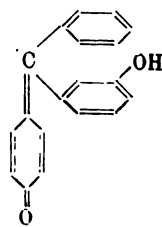
1. Offen constituirte



Indamin
(Chinonimid)

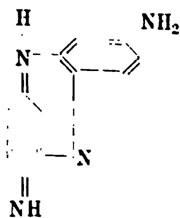


Malachitgrün

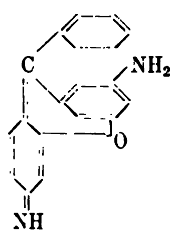


Benzaurin

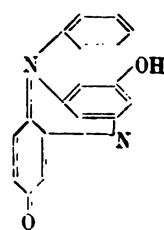
2. Ringförmige



Eurhodin



Rosamin

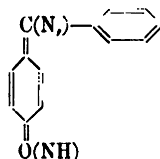


Oxyindon

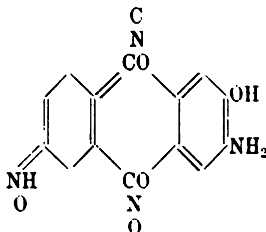
Entsprechend hat man sich die Formeln des **Auramin**, **Benzophenon**, **Methylenblau** u. s. w. vorzustellen.

Farbstoffe sind also gefärbte Kohlenwasserstoffe der aroma-

tischen Reihe, die Benzol- oder Naphtalinringe bezw. zweifach hydrirte Benzolringe führen und somit dann Abkömmlinge sind des Chinon (Diketon). Solche Benzol- oder Chinonkerne kommen in den Farbstoffen als singuläre vor (z. B. Nitrosofarben) oder auch in der Mehrzahl, wo sie dann durch N oder C zusammengehalten werden. Dieses zusammenhaltende Atom tritt an Stelle des einen Chinonsauerstoffs bezw. Benzolwasserstoffs. Das andere Sauerstoffatom kann durch die NH-Gruppe ersetzt werden.

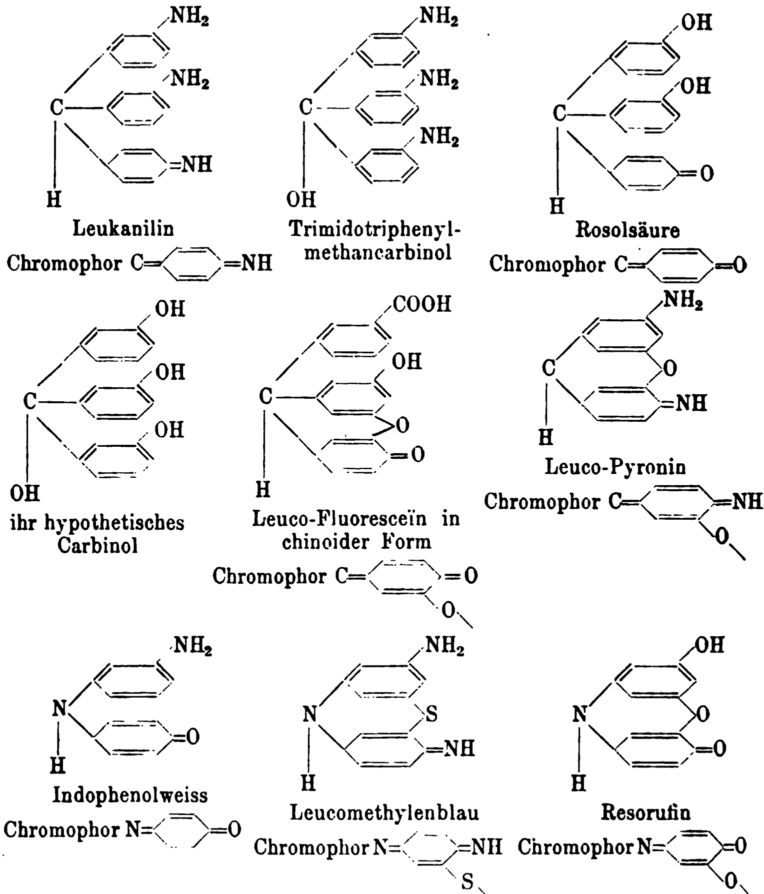


Manchmal können die Benzolkerne auch an zwei Stellen zusammengehalten werden und es entstehen dann Ringe. An zweiter Bindungsstelle pflegt ebenfalls N, ferner O,S und CO aufzutreten. Diese die Chinonkerne verkettenden Elemente oder Radicale bilden mit der am Endpunkt des einen Chinons befindlichen NH- etc. Gruppe das Chromophor des Farbstoffs. Die an den seitlichen Eckpunkten der Kerne auftretenden NH_2- und OH-Gruppen sind bloss die salzbildenden basischen oder sauren Seitenketten. Das Schema eines solchen Farbstoffes wäre dann also

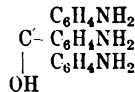


Die das Chromophor bildenden Elemente plus ihren Chinon- und Benzolkernen bilden ein Chromogen. Durch Hinzutritt der salzbildenden haptophoren Seitengruppen entsteht der Farbstoff.

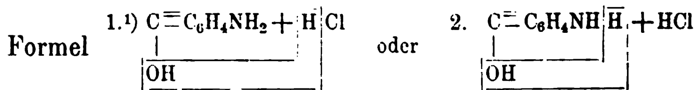
Kehren wir nun zur Schreibweise der Farbstoffe bezw. ihrer Leucobasen einerseits und der Carbinole andererseits zurück, so hätten wir folgende Formeln:



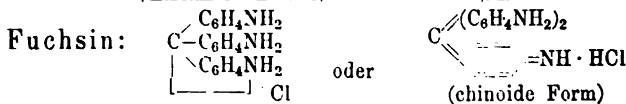
Wir würden also zu schreiben haben: Rosanilinbase, Triamidotriphenylmethancarbinol



Dieselbe bildet mit Salzsäure unter Wasserabspaltung nach der Formel



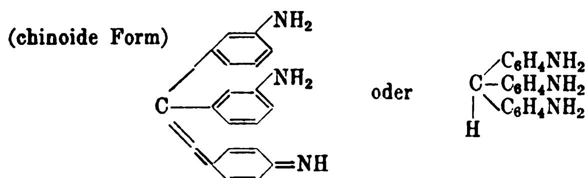
Fuchsin:



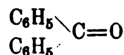
1) S. S. 82 unter Malachitgrün und 84 unter Benzhydrol.

wobei sich der Säurerest an einer Amido- bezw. Imidogruppe verankert, d. h. die Salzbildung an einer Amidogruppe stattfindet; hierbei wird der Stickstoff derselben fünfwerthig und tritt mit dem Methankohlenstoff in direkte Bindung.

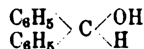
Leukanilin wäre dann



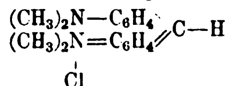
Dasselbe gilt, wie für die Triphenylmethane, so auch für die Diphenylmethane, das Benzophenon und Ketonimid (Auramin) (s. S. 87 ff.). Das Chromogen vom Benzophenon hätte demnach die Formel



Durch nascenten Wasserstoff wird es zu dem entsprechenden Benzhydrol reducirt



welches sich wie ein Carbinol mit Säuren zu (blauen) Salzen verbindet, in denen es dann weiter als Anhydrid existirt. Das salzsaure Tetramethyldiamidobenzophenon hätte dann die Formel

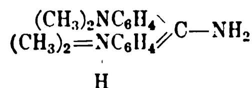


Dem einfachsten Auramin kommt die Formel zu

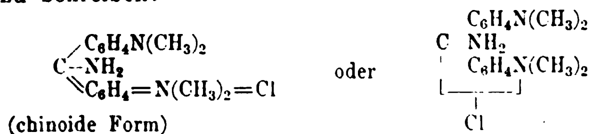


welche dem Benzophenon entspricht.

In seinen gelben Salzen hätte das Tetramethyl-Leukauramin die Formel:



Die Salze selbst wären entsprechend denen des Benzhydrols aber zu schreiben:



Im Allgemeinen gilt nun das Gesetz, dass eine an sich chromophore Gruppe stets am wirksamsten ist, wenn sie in einem möglichst kohlenstoffreichen Atomcomplex steht. Andererseits kommen selbst die stärksten Chromophore nicht als solche zur Wirkung, wenn sie in kohlenstoffarmen Complexen stehen.

Ferner kann man sagen, dass die einfachsten und farbschwächeren Chromophore zunächst gelbe Farbstoffe erzeugen, und dass die Nuance erst bei den stärkeren und complexeren durch Roth in Blau übergeht. So sind z. B. alle Auramin- und Acridinfarbstoffe gelb gefärbt, die einfachen matter, die höher constituirten kräftiger, während bei den Azinen mit viel stärkerem Chromophor nur die einfachsten (d. h. also die nicht alkylirten Monamidoderivate) Repräsentanten diese Farbe zeigen, welche mit den Eintritt weiterer salzbildender Gruppen sofort in Roth, bei Alkylirung in Violett, und bei Zunahme der Alkylgruppen in Blau übergeht. Wie die Azine verhalten sich auch die Triphenylmethane, während die Indamine, Oxazine und Thiazine schon als einfachste Körper blaue Farbstoffe bilden, die ringförmigen Phenylmethane aber, die Pyronine, stets roth sind. Die Acridine und Auramine führen also so schwache Chromophore, dass ihre Monamidoderivate noch gar nicht als Farbstoffe fungiren können, sondern erst die Diamidoderivate dazu ausreichen, während anscheinend die Thiazine mit die kräftigsten Chromophore haben. In noch anderen Farbstoffen, z. B. den freien Farbsäuren der Fluoresceïne und Phtaleïne muss der Lactonring —O—C⟨ ⟩O angenommen werden, der indessen bei der Salzbildung dieser Carbonsäuren sowie der Esterbildung gesprengt wird, also dem Uranin, Eosin und Methyleosin abzusprechen ist. Desgleichen kommt er auch dem Rhodamin, Methylrhodamin und Rhodaminchlorhydrat eigentlich nicht zu. Werden im Lactonring die Sauerstoffatome durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt, so entstehen die Indigofarbstoffe.

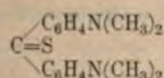
Im Grossen und Ganzen scheint es auf den ersten Blick so, als ob die meisten Chromogene das Chromophor in einem geschlossenen Ring als eine Gruppe enthalten, die sich von den übrigen Gliedern durch Valenz und Bindung wesentlich unterscheidet.

Wie die Constitution der Azokörper beschaffen sein müsste, um ihre Eigenschaften zu erklären, haben wir schon gesehen.

Auch bei den Nitrokörpern finden wir eine Abweichung insofern, als eine einwerthige Gruppe als wirksames Chromophor auftritt. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass in den amidirten und hydroxylirten Nitrokörpern gewisse Beziehungen zwischen der Nitrogruppe und den Auxochromen obwalten. Wahrscheinlich kommt den Nitrophenolen eine ähnliche Constitution zu wie den Nitrosophenolen, welche gegenwärtig allgemein als Chinonoxime aufgefasst werden.

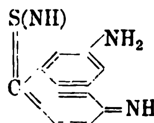
Bei den Nitro- und Nitrosofarben fungiren bloss die (am Endpunkt des Chinonrings stehenden) NO- oder NO_2-Gruppen als chromophore Gruppen. In Verbindung mit ihrem Chinonring entsteht ein Chromogen, welches durch seitliche OH-Gruppen zum Farbstoff wird. Umgekehrt wird ein ungefärbtes Phenol durch den Eintritt einer NO_2-Gruppe ohne weiteres zu einem Farbstoff. Während also, wie wir noch weiter sehen werden, die COOH- und SO_2-Gruppe bloss salzbildende, die Vereinigung mit dem Substrat vermittelnde Eigenschaften, die OH und NH_2-Gruppe dazu noch auxochrome, d. h. das Chromophor verstärkende Function besitzt, hat die NO_2-Gruppe ausserdem noch drittens farbbildende, chromophore Fähigkeit, welche ihrerseits der OH-Gruppe saure Eigenschaften verleiht. (Ueber die Auffassung der Nitrosophenole als Chinonoxime s. S. 13.)

Sonst sehen wir bei den nach dem Chinontypus constituirten Körpern zwei secundär gebundene Kohlenstoffatome neben vier tertiären und es hat sehr viel Verlockendes, die Färbung der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit der Existenz eines solchen heterogenen Ringes in Zusammenhang zu bringen. Indessen ist nicht zu leugnen, dass eine Anzahl gefärbter Körper diesen Bedingungen nicht entsprechen. Solche Körper sind besonders die Benzophenone, Thioketone und Ketonimide, die, obwohl mit die einfachsten Farbkörper, doch noch manche Schwierigkeiten dem Verständniss bieten. Z. B. steht bei dem Tetramethyldiamidothiobenzophenon



und dem Auramin $(CH_3)_2N—C_6H_4—C—C_6H_4N(CH_3)_2$ die chro-
$\|$
NH

mophore Gruppe CS und CNH nicht in einem geschlossenen Chinonring, sondern einer offenen Kette (s. S. 87).



Die entsprechende Sauerstoffverbindung, das Tetramethyldiamidobenzophenon, ist zwar kaum gefärbt, färbt aber tannirte Baumwolle schwach gelb. Einige benachbarte Hydroxylgruppen enthaltende Ketone wie Gallacetephenon $CH_3—CO—C_6H_2(OH)_3$ sind, obwohl an sich nur schwach gefärbt, doch kräftige Beizenfarbstoffe.

Wir sehen also, dass die Farbstoffnatur eines Körpers bedingt ist durch die Anwesenheit einer gewissen Atomgruppe, welche als farbgebende Gruppe oder Chromophor fungirt. Durch Eintritt des Chromophors entstanden zunächst mehr oder weniger gefärbte Körper, welche jedoch noch keine eigentlichen Farbstoffe sind. Zur Entstehung von Farbstoffen ist nun ausserdem noch der Eintritt eines oder mehrerer Radicale nothwendig, welche dem Körper salzbildende, saure oder basische Eigenschaften verleihen. Körper, welche nur das Chromophor enthalten, heissen Chromogene. Erst durch den Eintritt salzbildender Gruppen werden diese zu Farbstoffen. **Der Charakter des betreffenden entstehenden Farbstoffs wird durch die Natur der eintretenden Gruppen bestimmt, die daher nothwendigerweise entweder sauren oder basischen Charakter haben müssen. Es sind nämlich nur jene gefärbten organischen Verbindungen auch Farbstoffe, die saure oder basische Gruppen oder beide zugleich enthalten.** Der Unterschied zwischen gefärbten Körpern und Farbstoffen ist also der, dass letztere ausser ihrer eigenen Färbung auch noch die Fähigkeit und Eigenschaft besitzen, activ andern Dingen ihre Farbe mitzutheilen. Diese Eigenschaft des Anfärbens kommt nämlich eben nur solchen Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter haben, so dass seitens der sauren oder basischen Gruppen dieses Körpers eine Verankerung mit entsprechenden

Gruppen der animalischen Färbesubstrate zu Stande kommen kann, ebenso etwa, wie sich saures Tannin oder Salze basischer Metalloxyde auf den Fasern oder Geweben fixiren. Wir unterscheiden demnach also basische und saure Farbstoffe. Von den neutralen Farbstoffen sowie den Salzfarben werden wir noch später zu reden haben; letztere sind im Stande, vegetabilische Pflanzenfasern direct zu färben, während sich basische und saure Farbstoffe nur auf der thierischen Faser ohne weiteres fixiren. Indifferente Farbkörper dagegen, wie Indigoblau, Indophenolblau zeigen ebenfalls an und für sich keine Affinität zur Faser. Sie können nur zum Färben dienen, wenn sie aus einer löslichen Verbindung unlöslich auf der Faser niedergeschlagen werden (Küpenfärbung) oder wenn man ihnen durch Ueberführung in eine lösliche Sulfosäure salzbildende Eigenschaften verleiht.

Sei nun z. B. $-N=N-$ eine chromophore Gruppe; $C_6H_5N=NC_6H_5$, das Azobenzol, ist dann zwar roth gefärbt, aber noch kein Farbstoff. Es ist ein indifferentes Chromogen, welches mit dem elektropositiven oder elektronegativen porösen Gewebe durch Verankerung keine salzartige Verbindung eingehen kann, d. h. zu ihm keine chemische Affinität hat. $C_6H_5N=NC_6H_4NH_2$, Amidoazobenzol, und $C_6H_5N=NC_6H_4OH$, Oxyazobenzol, sind Farbstoffe.

Schon die Chromophore selbst verleihen nun dem betreffenden Farbkörper eine gewisse Tendenz entweder zur Basicität oder Acidität, sind also selbst nie völlig neutrale Gruppen. Durch den Eintritt chemisch activer salzbildender Gruppen wird diese Eigenschaft eben nur nach der einen oder anderen Seite verstärkt soweit, dass ausgesprochene basische oder saure Körper entstehen. Es giebt also elektronegative (säurebildende) und elektropositive (basenbildende) Chromophore; z. B. sind die Azin- und Azogruppe stark basisch, basisch auch die Chinonimidgruppe, die (Keton-)Chinongruppe aber ist stark säurebildend. Die einfach hydroxylirten Kohlenwasserstoffe besitzen nur schwach saure Eigenschaften, bei den hydroxylirten Chinonen ist der Säurecharakter indess ein sehr starker. Chromophore, welche neben Stickstoff keinen Sauerstoff enthalten, zeigen die Tendenz zur Basenbildung.

Während nämlich das Atom N elektropositiv ist, sind C

und noch mehr O elektronegativ. Die am stärksten säurebildenden Chromophore sind die (Diketon-)Anthrachinon- und Xanthonringe; am stärksten basisch dagegen sind die Chromophore bei den nur N führenden Azofarbstoffen und den ringförmigen Azinen, etwas weniger stark bei den offenen Indaminen, wo die Benzolringe durch bloss ein N-Atom zusammengehalten werden (N<). Noch weniger basisch sind sie bei den Phenylmethanen und Ketonimiden, wo die Ringe durch C< verbunden sind. Dagegen sind die Chromophore der Ketonimide basischer als die der Benzophenone, da das O letzterer dort durch das basische NH ersetzt ist. Entsprechend sind die Chromophore der Oxazine saurer als die der Azine, die der Pyronine saurer als die der Acridine etc. Selbstverständlich ist aber ein relativ schwach basischer Pyroninring mit Chinonimidgruppe immer noch ein kräftig zur Farbbasenbildung inklinirendes Chromophor, welches durch Hinzutritt von basischen Amidogruppen starke basische Farbstoffe (Pyronine) bildet, während ein stark basischer Azinring mit einer Chinongruppe ein saures Chromophor vorstellt, welches im Verein mit sauren OH-Gruppen saure Farbstoffe (Eurhodole) bildet. Es überwiegt also die Chinon- oder Chinonimidgruppe bei der definitiven Tendenz des Chromophors über dessen sonstige Radicale. Die durch Sauerstoff verketteten Pyronine sind im übrigen säureechter, die durch Stickstoff verketteten Acridine seifenechter als das offene Fuchsin. Ebenso ist ein durch O verkettetes Oxazin säureechter als entsprechendes offenes Indamin.

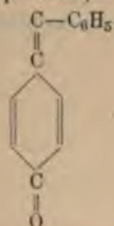
---

§ 4. Die auxochromen Gruppen. Es zerfallen nun die haptophoren Seitengruppen in **zwei Klassen**, denen eine verschiedene Wirkung zukommt, und die wir einzeln betrachten wollen. Die wichtigsten und für jeden Farbstoff nothwendigsten Gruppen sind die sogenannten **Auxochrome**, die stark basische NH_2- und die schwach saure OH-Gruppe. Auxochrome müssen in jedem Farbstoff vorhanden sein; nur durch Hinzutreten eines Auxochroms zum Chromogen wird dieses zum Farbstoff. Somit sind $C_6H_5N = NC_6H_5OH$ Oxyazobenzol und $C_6H_5N = NC_6H_5NH_2$ Amidobenzol echte Farbstoffe.

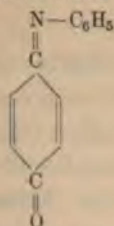
Diese auxochromen Gruppen stehen nun zu dem Chro-

mophor in gewissen Beziehungen, indem sie den elektropositiven oder -negativen Charakter desselben modificiren. Die starkbasische Amidogruppe verstärkt die basische Tendenz eines basischen Chromophors, während ein saures Chromophor der Oxygruppe stark saure Eigenschaften verleiht. Beide einwerthige Gruppen gehören sie weiter zu den ungesättigten Radicalen, d. h. sie sind im Stande Wasserstoff aufzunehmen. Auch viele zweiwerthige Chromophore sind im Stande Wasserstoff (meist 2 Atome) aufzunehmen, und verlieren dann damit die Fähigkeit, Färbung zu erzeugen. Hiermit hängt es zusammen, dass alle gefärbten Kohlenstoffverbindungen durch nascenten Wasserstoff zu ungefärbten Verbindungen reducirt werden und auch ein grosser Theil der Farbstoffe in solche Leucokörper sich zurückverwandeln lässt, welche meist um 2 Wasserstoffatome reicher sind, als der Farbstoff und durch Oxydation wieder in letzteren übergeführt werden können.

Was im einzelnen die Beziehungen der Auxochrome zum Chromophor betrifft, so verleiht, wie wir eben hörten, ein saures Chromophor (Chinon) dem sauren Hydroxyl stark saure Eigenschaften, wie die Oxychinone, Xanthone etc. zeigen. Somit liefert auch das Benzophenon, ferner die Gruppe



sowie die etwas weniger saure aber farbstärkere Gruppe

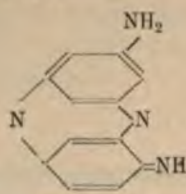


im Verein mit Hydroxylen saure Farbstoffe, das Aurin und das Resorufin. Solche sauren Farbstoffe wären ferner etwaige

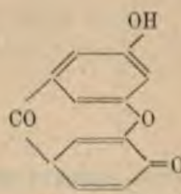
Oxyindone sowie Oxyeurhodole und Oxyindophenole, die aber nicht vorkommen. Obwohl also das Oxazon Resorufin Stickstoff enthält, bildet es weniger durch den ringbildenden Sauerstoff, als durch den Chinonsauerstoff in Verbindung mit Oxygruppen saure Farbstoffe. Das Gleiche ist der Fall auch bei Eurhodol, Safranol und Indon, obwohl hier die Ringbildung sogar durch elektropositiven Stickstoff erfolgt.

Im Gegensatz hierzu entstehen starke Farbbasen, wenn die Amidogruppe zu einem basischen Chromophor, Chinonimid hinzutritt, die um so stärker und farbkräftiger sind, wenn der andere Sauerstoff des Chinonkernes nicht nur durch C oder $C-C_6H_5$ wie beim ringförmigen Pyronin (Rosamin) und offenen Rosanilin, sondern durch elektropositiven Stickstoff, wie bei Indaminen, Oxazinen und Azinen ersetzt ist.

Ein basischer Farbstoff ist also um so stärker basisch, je freier er von Sauerstoff ist. Mit die stärksten Farbbasen würden demnach die Eurhodine bilden, ringförmige Farbkörper, deren Chromophor ein verbindendes und ein ringschliessendes N-Atom und die Chinonimidgruppe enthält, wohinzu dann noch auxochrome Amidogruppen treten. Stark saure Farbkörper würden ausser auxochromen OH-Gruppen im Chromophor ein verbindendes C oder CO, ein ringschliessendes O oder CO, sowie die Chinongruppe führen:



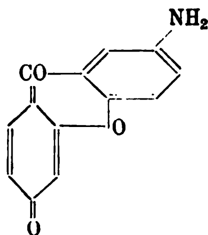
Eurhodin



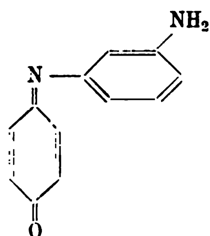
Xanthon

Zwischen den Auxochromen einerseits und dem Chromophor andererseits kann es nun aber auch zum Conflict kommen insofern, als zu einem sauren Chromophor (Chinon) Amidogruppen hinzutreten können, wie beim Indophenol, oder zu der Chinonamidogruppe Hydroxyle. In beiden Fällen wird die Tendenz des Chromophors abgeschwächt, es entstehen mehr oder minder indifferente Farbkörper, die sowohl Basen- wie Phenolcharakter führen. Je nachdem das saure Chromophor stärker oder schwächer

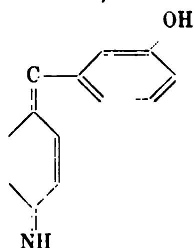
sauer, oder das basische stärker oder schwächer basisch ist, giebt es auch hier Abstufungen.



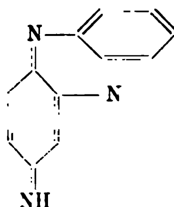
wäre ein stark saures Chromophor mit Amidogruppe,



desgleichen ein schwächer saures,



ein schwächer basisches mit Oxygruppe,



desgleichen ein stark basisches.

Treten also zu einem Chromogen mit saurem Chromophor OH-Gruppen hinzu, so entstehen deutlich saure Farbstoffe. Enthalten die sauren Chromophore, zu denen die OH-Gruppen hinzu-

treten, ausser der Chinongruppe noch sonstige C- und O-Atome, so entstehen stark saure Farbstoffe, zumal wenn die OH-Gruppen in der Mehrzahl sind; enthalten sie aber ein oder zwei N-Atome (Oxyindophenol, Resorufin, Oxyeurhodol), so entstehen etwas schwächere Farbsäuren. Treten zum sauren Chromophor NH_2-Gruppen hinzu, so entstehen schwach basische Farbstoffe.

Treten die Amidogruppen zu einem Chromophor, das die Chinonimidgruppe führt, so entstehen starke Farbbasen, zumal wenn die Amidogruppe in der Mehrzahl ist. Die Basen sind stärker, wenn ausser dem Chinonimid das Chromophor N-Atome enthält (Eurhodin, Indamin), schwächer, wenn es C- oder O-Atome führt. Tritt die OH-Gruppe zu einem basischen Chromophor, so entstehen sehr schwache Phenole.

Also: Amidogruppe an basischem Chromophor = starke Farbbasen;
an saurem Chromophor = schwache Farbbasen;
Hydroxyl an basischem Chromophor = schwache Farbsäuren;
an saurem Chromophor = starke Farbsäuren.

Aus dem geschilderten Verhalten der Auxochrome zum Chromophor geht hervor, dass die Gegenwart eines basischen Auxochroms neben einem säurebildenden Chromophor oder das umgekehrte Verhältniss stets schwache Farbstoffe erzeugt, wie denn z. B. Nitranilin nur schwachen, dagegen Nitrophenol sehr starken Farbstoffcharakter besitzen. Starke Farbkörper aber werden demnach nur erzielt, wenn die Einheitlichkeit der Constitution gewahrt bleibt, also basische Auxochrome zum basischen Chromophor hinzutreten oder saure zum sauren.

Dabei ist natürlich selbstverständlich, dass der Farbkörper um so stärker basisch ist, einerseits je grösser die basenbildende Tendenz des Chromophors ist, andererseits je mehr basische Auxochrome in das Chromogen eingetreten sind. Triamidotriphenylmethan (Rosanilin) ist somit stärker basisch als Diamidotriphenylmethan (Malachitgrün), Rosolsäure entsprechend stärker sauer als Aurin, Purpurin als Alizarin u. s. w.

Ueberall wo nun Hydroxyle zu einem sauren Chromophor hinzutreten, müssen sie gleichzeitig die Rolle der Salzbildner übernehmen, welche die Verbindung mit der zu färbenden Faser vermitteln.

Anders liegen die Beziehungen zwischen dem basischen Auxochrom und basenbildenden Chromophoren. Hier verstärken

die Amidogruppen nur den an sich schwachen Basencharakter des Chromophors, ohne selbst als Salzbildner zu wirken. Die Salzbildung übernimmt hier die Imidgruppe am Chinonkern. Mit dieser Verstärkung wird aber zugleich die Intensität der Färbung bedeutend erhöht, da ja der von zwei fast analogen Farbstoffen stets der bessere ist, der am stärksten salzbildende Eigenschaften besitzt.

Dies Verhalten der basischen Amidogruppe kann leicht an dem Beispiel des Rosanilin klargelegt werden. Das Rosanilin enthält das Chromophor $=C=R=NH$, wobei R den Chinonkern bedeutet, und ausserdem zwei auxochrome Amidogruppen. Bei der Fixation auf der Faser spielt sicher die Imidogruppe die vermittelnde Rolle; sie ist es auch, an die sich, bei Bildung der einsäurigen rothen Rosanilinsalze, der Säurerest anlagert, denn das Rosanilin färbt mit der rothen Farbe der einsäurigen Salze an, dagegen sind die durch Absättigen der Amidogruppen entstehenden Salze gelb. Solche basischen salzbildenden Imidogruppen finden wir auch bei den Chromophoren des Auramin und Pyronin (Diphenylmethanen), sowie Indulin, Indamin (Chinonimiden) u. A.

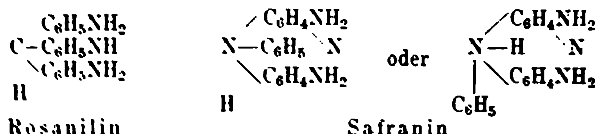
Ganz ebenso liegt die Sache bei den Azinen, die das Chromophor $\left\langle {N \atop \underset{|}{N}} \right\rangle$ H $\left({-N-R=NH \atop \diagdown N \diagup} \right)$ enthalten. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse (Monamidoderivate), sind schwache Basen, deren Salze nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig und meist röthlich-gelb gefärbt sind. Die diamidirten Azine (Toluylenroth) sind starke Basen, welche auch rothe, aber beständige einsäurige Salze bilden. Auch hier ist das Säuremolekül nicht an die Amidogruppen, sondern an den Stickstoff der Azingruppe gebunden, und die Amidogruppen treten nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses in Salzbildung, wobei ein Farbenübergang durch Blau nach Grün hin stattfindet. Das Toluylenroth fixirt sich nämlich nicht mit blauer oder grüner, sondern rother Farbe auf der Faser, so dass hier nicht die Amidogruppe, sondern die Azingruppe diese Vereinigung vermittelt. Dass dagegen in den blauen Salzen die Amidogruppe das Säuremolekül bindet, geht aus der Diazotirung der Azine

hervor. Die rothen Diamidoazine nämlich bilden blaue primäre Diazoverbindungen, deren beständige Salze zweisäurig sind. Ausser zur Verstärkung der Basicität dienen die Amidogruppen also noch dazu, um bei der Diazotirung der Farbstoffe in Action zu treten und die Anlagerung und Verkuppelung zu vermitteln.



sei ein basischer Farbstoff (Leucobase), welcher nach der Diazotirung die Formel $C\langle^{C_6H_5N=NC_6H_5NH_2(OH)}_{RNH}$ annimmt.

Nach diesem lauteten die Leucobasen:



vergl. Malachitgrün S. 85 und Auramin S. 87 und 88.

Wie wir dies später gleich von den salzbildenden Sulfo- und Carboxylgruppen in anderer Beziehung hören werden, so sind also auch die auxochromen OH- und NH_2-Gruppen Antipoden. Die Amidogruppe macht einen Farbstoff ohne weiteres zu einem basischen, falls bloss keine Sulfo- oder Nitrogruppen zugegen sind, und zwar zu einem stark basischen, wenn sie an ein basisches Chromophor (— N = N —, N $\langle^{\;}_{C_6H_4}$ NH etc.) und womöglich in der Mehrzahl angegliedert ist, zu einem schwächer basischen, wenn dies entweder in geringer Zahl geschieht, und sich dabei auch noch zugleich OH- oder COOH-Gruppen finden oder wenn sie allein in Ein- oder Mehrzahl an ein saures Chromophor herantritt (C [illegible] O). Die Oxygruppe dagegen verleiht einem Farbstoff saure Eigenschaften. Derselbe wird dann stark sauer [illegible] sauren Chromophor (CO [illegible] CO [illegible] CO,



[illegible] der Mehrzahl sind: [illegible] deutlich sauren [illegible] geringere Zahl OH-Gruppen [illegible] finden, oder auch [illegible] herantreten.

Wir hätten also in Bezug auf den chemischen Charakter:

A. Basische Chromophore:

1. Amidoderivate = starke Farbbasen: Rosanilin.
2. Amidooxyderivate = schwache Farbbasen: Amidooxyazobenzol.
3. Oxyderivate = schwache Farbsäuren: Sudan.

B. Saure Chromophore:

1. Oxyderivate = starke Farbsäuren: Dioxybenzophenon, Aurin, Alizarin.
2. Oxyamidoderivate = schwache Farbsäuren: Amidooxybenzophenon.
3. Amidoderivate = schwache Farbbasen: Diamidobenzophenon.

oder:

I. Amidoderivate:
   a) basisches Chromophor = starke Farbbasen,
   b) saures Chromophor = schwache Farbbasen.

II. Amidooxyderivate:
   a) basisches Chromophor = schwache Farbbasen,
   b) saures Chromophor = schwache Farbsäuren.

III. Oxyderivate:
   a) basisches Chromophor = schwache Farbsäuren,
   b) saures Chromophor = starke Farbsäuren.

Farbbasen sind also Amidoderivate basischer und saurer Chromophore, sowie Amidooxyderivate basischer Chromophore. Die Amidoderivate saurer Chromophore und die Amidooxyderivate basischer Chromophore haben aber nur schwach basischen Charakter.

Farbsäuren (Phenolfarben) sind die Oxyderivate saurer und basischer Chromophore, sowie Amidooxyderivate saurer Chromophore. Die Oxyderivate basischer Chromophore, sowie die Amidooxyderivate saurer Chromophore sind aber nur schwache Farbsäuren.

Schon oben haben wir basenbildende Chromophore von stärkerer und schwächerer Basicität kennen gelernt und gehört, dass die Farbstoffnatur nur dann deutlich ausgesprochen ist, wenn der chemische Charakter auch möglichst stark und aus-

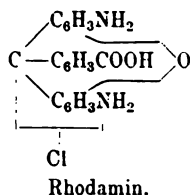
gesprochen erscheint, die Constitution also eine möglichst einheitliche ist. Dies gilt, wie wir soeben sahen, nun nicht nur von den Beziehungen des Chromophors gegenüber dem Auxochrom, sondern auch secundär von etwaigen mehreren Auxochromen unter einander; fanden wir doch nicht nur schwache Farbbasen, wenn Amidogruppen zu einem sauren Chromophor hinzutreten, sondern auch wenn ein basisches Chromophor neben basischer Amidogruppe noch saure Hydroxyle führt. Es scheint also fast ein allmäliger Uebergang von stark basischen zu sauren Farbstoffen vorzukommen, und eine Reihe in der Mitte stehender Farbstoffe zu existiren, von denen es schwer zu sagen ist, ob sie noch elektropositiv oder schon elektronegativ sind. Selbst noch das Aurin, ein durch 3 Hydroxyle an schwach basischem Chromophor gebildeter, ziemlich stark saurer Farbstoff, bildet dennoch, wie Farbbasen, mit Salzsäure lockere Salze. Es ist klar, dass solche Mittelstellung einnehmenden Farbstoffe in Farbgemischen sich sehr eigenartig verhalten und die interessantesten Aufschlüsse gewähren dürften; ist es doch nicht gleichgültig, ob in neutraler Mischung die basische Componente eine starke oder schwache Farbbase ist.

[illegible] Ausser den [illegible] Auxochromen kommen [illegible] sonstige [illegible] Rolle haben, die Ver- [illegible] Es sind dies die Nitro- [illegible] gruppe [illegible] sauren [illegible] Wirkung [illegible] sind, d. h. sie [illegible] Farbstoff machen, sondern [illegible] einem [illegible] einem [illegible] haben wir schon gehört. [illegible]

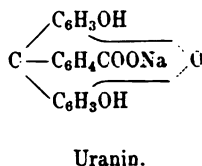
anderen Farbstoffen hinzutreten. Diese sauren salzbildenden Gruppen treten, weil sie so sehr stark sauer sind, weniger in Relation zum Chromophor, als vielmehr unter sich und zu den auxochromen, namentlich den stark basischen Amidogruppen. Allein die Carboxylgruppe (COOH) ist nur schwach sauer und verhält sich sowohl hierin wie auch in anderer Beziehung ähnlich wie das Hydroxyl (OH). Sie tritt demnach nicht nur zu den anderen salzbildenden Gruppen, namentlich der Sulfogruppe, und den Auxochromen in Beziehung, indem sie das Hydroxyl verstärkt, die Amidogruppe in ihrer Wirkung abschwächt, sondern auch die Natur des Chromophors ist von Einfluss darauf, welchen Charakter der entstehende Carbonfarbstoff haben wird. Tritt die Carboxylgruppe zu einem Farbstoff hinzu, so kommt es darauf an, ob derselbe ein basischer oder ein saurer ist, d. h. ob er die Amido- oder Oxygruppe führt. Im letzteren Falle entstehen auf den Hinzutritt stark saure Oxycarbon- (Salicylsäure) Farbstoffe, Fluoresceïn, Galleïn, Aurincarbonsäure, Gallocyanin, die oft selbst obligatorisch sehr echte Lacke liefern; im ersteren Falle, zumal wenn auch noch das Chromophor basisch ist, entstehen schwache Farbbasen, welche meist nur facultativ lackbildungsfähig sind, wie Rhodamin und Chromgrün.

Die salzbildende Carboxyl-(COOH-)Gruppe verhält sich also nicht nur in sonstiger Hinsicht, quoad Beeinflussung der Nuance und Echtheit (Lackbildungsvermögen) eines Farbstoffs fast ganz ebenso wie die auxochrome Hydroxyl-(OH-)Gruppe, sondern auch hinsichtlich ihres Einflusses auf den chemischen Charakter des Farbstoffes. In diesem Punkte speciell kommt es vor Allem darauf an, welches das Auxochrom ist, ob die basische Amidogruppe (Rhodamin, Chromgrün), oder ob allein oder mit der Amidogruppe die saure Oxygruppe sich findet (Fluoresceïne, Phtaleine). Im letzteren Falle ist der Farbstoff stets sauer, selbst bei basischem Chromophor. Ist aber neben der Carboxylgruppe die Amidogruppe allein vorhanden, so kommt es darauf an, wie beschaffen das Chromophor ist. Ist es sauer, so entsteht ein saurer Farbstoff; ist es basisch, so kommt es weiter darauf an, ob im Kampf der Radicale im Molekül die basischen oder die sauren Tendenzen an Menge oder Valenz überwiegen. Chromgrün und Rhodamin sind basisch, Azobenzol-

amidobenzoesäure aber sauer. Die basischen Carbonfarbstoffe kommen, wie alle basischen Farbstoffe, als Salze von Mineralsäuren (Chloride etc.) in den Handel, wobei sie die ungesättigte Carboxylgruppe führen; die sauren als Alkalisalze (Na, K) der Carbonsäuren.



Rhodamin.



Uranin.

Tritt dagegen die viel stärker saure Sulfogruppe (HSO_3) in das Molekül eines Farbstoffes ein, so macht sie denselben ebenso wie die Nitrogruppe (NO_2), mit der sie auch sonst viele Aehnlichkeit hat, ohne Weiteres zu einer Farbsäure, unbekümmert, ob er Amidogruppen in noch so grosser Zahl geführt hat oder ob das Chromophor noch so stark basische Tendenz hat. Die Oxysulfosäuren, z. B. blaues Azoblau, sind natürlich saurer als die Amidosulfosäuren, z. B. Benzopurpurin, aber gerade bei letzteren kommen die specifischen Eigenschaften der Sulfofarbstoffe, ihre grosse Wasserlöslichkeit, Diffusibilität, Unechtheit, starkes Wollfärbevermögen, Unvermögen mit Beizen Lacke zu bilden, besonders hervorragend zum Ausdruck. Wie wir gleich sehen werden, sind nämlich die Sulfo- und Nitrogruppen einerseits und die Oxy- und Carboxylgruppen andererseits Antipoden, so dass bei Verbindung und Combination beider in den Oxysulfosäuren und Nitrocarbonsäuren diese specifischen Eigenthümlichkeiten sich gegenseitig paralysiren und nicht rein zur Geltung kommen können.

Also, enthält ein Farbstoffmolekül eine NO_2- oder HSO_3-Gruppe, so ist der Farbstoff selbst bei basischem Chromophor eo ipso ein saurer, mag er daneben noch so viel basische Gruppen enthalten als er will. Rosanilinsulfosaures Natron und Sulfoamidoazobenzol sind beides ausgesprochen saure Farbstoffe. Basisch ist ein Amidofarbstoff eben nur, wenn er die Amidogruppe allein ohne Begleitung von Sulfo- oder Nitrogruppen führt selbst an einem säurebildenden Chromophor; ist er mit Oxygruppen vereint, nur an einem basischen Chromophor. Er ist

um so stärker basisch, je mehr solcher Amidogruppen er führt und je basischer das Chromophor ist.

Führte ein Farbstoff die Oxygruppe, so war vor Allem zu beachten, ob sie allein vorhanden, oder ob auch das basische Auxochrom vertreten ist. Im ersten Falle entstehen, wie wir sahen, stets Farbsäuren, starke bei saurem, schwächere bei basischem Chromophor (Alizarin, Oxybenzophenon, Rosolsäure, Sudan, Oxazon). Ist letzteres der Fall, so, sahen wir, ist zu beachten, wie beschaffen das Chromophor ist. Hat es säurebildende Tendenz, so ist der Farbstoff doch ein saurer, selbst wenn daneben mehrere Amidogruppen vorkommen, da hier das auxochrome Hydroxyl das Chromophor mit seinem Chinonsauerstoff verstärkt. Ist das Chromophor aber basisch gestimmt, so prävalirt stets an Kraft die Amidogruppe, auch wenn sie an Zahl in Minderheit ist. Hier verstärkt das basische Auxochrom die Imidogruppe des Chromophor. Das basische Dioxymonamidotriphenylmethan liefert, wie ein saurer Farbstoff, mit basischen Metallsalzen Lacke.

Wir haben also fünf bezw. sechs für die Beurtheilung des chemischen Charakters schwierige Fälle zu unterscheiden. Es finden sich an einem Farbstoff die Gruppen:

1. NH_2; er ist stets basisch.

2. NH_2, OH; es kommt darauf an, wie beschaffen das Chromophor ist.

3. NH_2, COOH; es kommt darauf an, wie beschaffen das Chromophor ist, und bei basischem Chromophor, welche von beiden Gruppen überwiegen.

4. NH_2, OH, COOH; er ist sauer.

5. OH, COOH; er ist sauer.

6. OH; er ist sauer.

Dazu kommen noch 7. und 8. die Fälle, in denen ein Farbstoff die NO_2- oder HSO_3-Gruppe führt und wo er stets sauer ist.

Wir können also jetzt resumiren:

Für einen Farbstoff sind obligatorisch erstens eine, gewöhnlich mehrwerthige, chromophore Gruppe mit basischer oder saurer Tendenz und dann als Seitenketten mindestens ein entweder basisches (NH_2) oder saures (OH) Auxochrom, das zugleich die Verankerung mit dem Substrat übernimmt. Ausser-

dem kann ein Farbstoff noch lediglich der Salzbildung dienende und zwar saure haptophore Gruppen enthalten.

Ein so gebildeter Farbstoff ist **sauer**, wenn er die Nitro- oder Sulfogruppe enthält, wenn er die Carboxylgruppe im Verein mit der Hydroxylgruppe oder die Carboxylgruppe (zugleich mit Amidogruppen) an saurem Chromophor führt, schliesslich wenn er allein die Oxygruppe ohne sonstige Gruppen besitzt.

Ein Farbstoff ist aber bloss dann **basisch**, wenn er entweder die Amidogruppe allein führt, oder in Verbindung mit Hydroxylen am basischen Chromophor, oder in Verbindung mit Carboxylen am basischen Chromophor, und letztere in der Minorität sind.

---

§ 6. Die specifischen Eigenthümlichkeiten der auxochromen und salzbildenden Gruppen.

Nachdem wir so die Constitution und den aus derselben sich ergebenden chemischen Charakter der Farbstoffe kennen gelernt, erübrigt es, auch noch die übrigen Eigenschaften der Farbstoffe zu betrachten, soweit dieselben mit der chemischen Constitution in Zusammenhang stehen. Abgesehen davon nämlich, dass ein Farbstoff entweder elektropositiven oder elektronegativen Charakter hat, wodurch allein er befähigt erscheint, seine Färbung auch anderen Körpern mitzutheilen, ist doch auch, was bei einem Farbstoff selbstverständlich, vor Allem seine Nuance nicht zu vergessen; schliesslich ist es aber von der grössten praktischen Wichtigkeit, ob seine Färbungen nicht nur leuchtend, kräftig und intensiv, sondern auch nachhaltig, d. h. echt sind. Damit nämlich mit einem Farbstoff eine Färbung vorgenommen werden kann, muss derselbe wasserlöslic[h] sein. Diese Wasserlöslichkeit ist bei den einzelnen Farbstoffe[n] verschieden gross. Es ist klar, dass die leicht löslichen, sta[rk] diffundirenden Farbstoffe die wenigst echten Färbungen liefe[rn], da sie sich leicht durch Wasser auswaschen lassen. We[nn] andererseits die Echtheit der Ausdruck der Stabilität der Vereinigung zwischen Färbesubstrat und Farbstoff ist, und wer, wie wir hier voraussetzen, weiter in Capitel V aber noch näh[er] zu begründen haben werden, diese Vereinigung nach Art ein[er] Salzbildung durch Verankerung haptophorer Gruppen vor s[ich] geht, so ist klar, dass, ganz allgemein gesagt, diese Veran-

rung um so inniger und fester ist, je stärker der chemische Charakter des Farbstoffs ausgesprochen ist, d. h. je reicher er an haptophoren Gruppen und je einheitlicher seine Constistitution ist, insofern als diese Gruppen nicht der Tendenz ihres Chromophors widerstreiten dürfen. Dabei ist natürlich weiter nothwendig, dass die eventuellen entsprechenden Gruppen des färberischen Substrats an Zahl und Intensität den Gruppen des betreffenden gebotenen und angewandten Farbstoffs möglichst entsprechen, d. h. dass die Affinität der Materie der des Farbstoffs entspricht, und dass das aus Gewebe und Farbstoff gebildete Salz möglichst unlöslich in Wasser und chemischen Entfärbungsmitteln ist. Die directe Vereinigung zwischen Farbstoff und Gewebe ist selten völlig unlöslich; in Wasser unlösliche und in Säuren schwerlösliche Verbindungen (Lacke) liefern die Farbstoffe indess mit den sogenannten Beizen bei der adjectiven Färbung. Eine adjective Färbung mittels Beizen ist stets echter als eine directe substantive Färbung.

Indem wir uns nun den Einfluss der einzelnen Gruppen auf das erwähnte sonstige Verhalten der Farbstoffe hinsichtlich ihrer Nuance und ihrer Echtheit (bezw. Lackbildungsvermögen) des Weiteren etwas genauer ansehen wollen, beginnen wir mit der Amidogruppe, bezw. den Farbbasen. Die Farbbase ist nämlich sozusagen die Grundlage, aus der sich alle übrigen Farbstoffe ableiten lassen. Jeder Farbstoff kann auf einen einfachen basischen Amidofarbstoff zurückgeführt werden, bezw. als ein solcher angesehen werden, indem entweder der Wasserstoff seiner Amidogruppen alkylirt oder phenylirt worden ist, oder die ganze Amidogruppe durch die saure Oxygruppe substituirt und deren Wasserstoff eventuell alkylirt ist; oder in welchem Wasserstoffatome der Alkyl- bezw. Phenyl- oder Naphtylgruppen durch COOH-, HSO_3-Gruppen etc. ersetzt sind.

Die einfachsten Farbkörper sind somit die Monamidoderivate der Chromogene. Sie sind für die Färbung aber noch wenig geeignet, gewöhnlich kaum, höchstens schwach gelblich gefärbt. Nur wenn das Chromophor sehr stark farbgebend ist und zugleich basischen Charakter hat, wie bei den Azinen $<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>$ oder den Azokörpern N=N entstehen einigermassen brauchbare

Farbstoffe (Anilingelb etc.). Hat das Chromophor nur schwache farbbildende Eigenschaften wie bei den Acridinen, oder hat es gar saure Tendenz, so entstehen entweder noch ungefärbte oder doch keine ordentlich färbenden Verbindungen. Die Salze des Paramonamidotriphenylmethan sind orange, sie sind aber so schwach basisch, dass sie weder die schwach saure Wolle noch die stärker saure Seide, allenfalls aber Baumwolle färben, die mit dem stark sauren Tannin imprägnirt ist. Basische Farbstoffe bilden nämlich mit Gerbsäure unlösliche Lacke.

Fast überall ausgesprochen ist die Farbstoffnatur bei den Diamidoderivaten, am stärksten bei eventuell möglichen Triamidoderivaten. Hier zeigt sich nun das Gesetz, was sich auch bei anderen Gruppen (Nitrogruppe, Alkyl- und Phenylgruppen) geltend macht, dass durch Anhäufung von Gruppen im Molekül des Farbstoffs die Nuance desselben sich verdunkelt. Es wird also bei der Amidogruppe mit Zunahme der Gruppenzahl, d. h. Verstärkung der Basicität auch die Nuance zunehmen, mit der Vergrösserung des Mol.-Vol. und Verdunkelung der Nuance eine Verstärkung des chemischen Charakters und Vermehrung der Echtheit und des Lackbildungsvermögens mit Tannin parallel laufen. Was die Nuance betrifft, so sind aber nun nicht alle Diamidoderivate aller Farbstoffklassen gleich gefärbt. Wo die farbbildende Kraft des Chromophors eine präformirt starke ist (überall dort, wo nicht ein singulärer, sondern zwei Ringe vorhanden sind und dieser Chromo- und Benzolring nicht durch [illegible] C, sondern elektronegatives N an primärer Stelle [illegible] werden), [illegible] Chromophore sind relativ [illegible], wie [illegible] Oxazinen und Thiazinen. [illegible] mit Säuren blau- [illegible] und Phenyl- [illegible] Triphenylmethanen bloss [illegible] entstehen da- [illegible] methanen bloss heli- [illegible]

[illegible] noch obendrein [illegible] das entstehende [illegible] färbt auch

substantiv kaum sichtlich, liefert aber auf Baumwolle gelbe Färbungen.

Hieraus folgt also, dass mit Zunahme der Amidogruppe die Nuance sich bei farbstarken Chromophoren in qualitativer Weise, d. h. im Ton verdunkelt, indem sie von gelb über orange und grün nach roth und blau hin zunimmt. Handelt es sich bloss um ein farbschwaches Chromophor, so nimmt die Nuance nur quantitativ zu, sie verdunkelt und sättigt sich in dem präformirten Farbenton von hellgelb nach dunkelgelb hin. Dass die Salze basischer Farbstoffe nicht stets dieselbe Nuance haben, wie die freie Farbbase, so dass letztere meist weniger gefärbt, oft (Carbinole) völlig ungefärbt ist, haben wir Eingangs (S. 9) bereits erwähnt.

Wir können demnach die substantiven Amido- und Oxyfarbstoffe in folgender Weise hinsichtlich ihrer Nuance und Echtheit in 10 Klassen eintheilen:

I. Solche mit schwachem Chromophor:

a) mit nur einem der Tendenz des Chromophors widerstreitenden Auxochrom: gelblich, fast farblos, substantiv fast nicht färbend (Monamidobenzophenon);

b) mit nur einem der Tendenz des Chromophors homogenen Auxochrom: gelblich, fast farblos, substantiv sehr unecht färbend (Monoxybenzophenon, Monamidoacridin);

c) mit mehreren einander widerstreitenden Auxochromen: dunkelgelb, unecht (Monoxymonamidoacridin);

d) mit mehreren einander verstärkenden, aber dem Chromophor entgegengesetzten Auxochromen: dunkelgelb, wenig echt (Diamidobenzophenon);

e) mit mehreren einander verstärkenden, das Chromophor unterstützenden Auxochromen: dunkelgelb, sehr echt (Auramin).

II. Solche mit starkem Chromophor:

a) gelblich, fast farblos, substantiv sehr wenig färbend (Monoxytriphenylmethan, Monoxyphenazin);

b) Monamidotriphenylmethan, Monamidophenazin desgl.;

c) grün, roth, violett, kräftig, aber unecht (Diamidomonoxytriphenylmethan, Eurhodol, Resorufin);

d) roth, grün, orange, unecht (**Aurin**, **Rosolsäure**, **Fluoresceïn**, **Sudan**);

e) roth, grün, violett, sehr echt (**Malachitgrün**, **Rosanilinroth**, **Toluylenroth**, **Thionin**).

Aehnliches könnte man auch für die Beizenfarbstoffe aufstellen.

Wir wenden uns jetzt zur Besprechung der sauren Gruppen und beginnen mit den stark sauren, die durch ihren Eintritt in einen basischen Farbstoff denselben sofort in einen sauren verwandeln. Hier müssen wir zuerst der Nitrogruppe (NO_2) gedenken, die wir als chromophore Gruppe bereits besprochen haben. In den einfach constituirten Nitrophenolen nämlich fungirt die Nitrogruppe vorwiegend als stark säurebildendes, aber farbschwaches Chromophor; daneben giebt es aber auch andere Farbstoffe anderer Klassen, in denen die Nitrogruppe nur als salzbildendes Radical fungirt. Jene eigentlichen Nitrofarben sind als einfachst constituirte Farbkörper durchweg gelb. Mit Häufung der NO_2-Gruppe im Molekül tritt nur quantitative Verdunkelung ein. Die **Pikrinsäure**, ein Trinitrophenol, ist hellgelb, das **Aurantia**, ein Hexanitrokörper, pommeranzenfarben. Bei den uneigentlichen Nitrofarben ist die Nuance vom dortigen Chromophor abhängig. Nitroeosin (**Safrosin**, **Eosinscharlach**), **Orseilleersatz** sind roth u. s. w. Es ist hier ein ähnliches nur umgekehrtes Verhältniss wie bei der Diazotirung, da die Azogruppe mit zu den stärksten Chromophoren gehört. Man unterscheidet dort die einfachen eigentlichen Azokörper, bei denen selbstverständlich die Azogruppe das Chromophor bildet und ferner die diazotirten Farbstoffe anderer Klassen. Z. B. kann man Amidoazine, Amidotriphenylmethane, Primuline am Wasserstoff ihrer Amidogruppen diazotiren (cf. **Azogrün**). In den entstehenden Azokörpern fungirt aber nunmehr die starke Azogruppe als neues Chromophor. Die eigentlichen Nitrofarben (Nitrophenole und ihre Alkalisalze) können stets nur substantiv angewendet werden, da die Nitrogruppe für Beizen keine Affinität hat; ja der Eintritt der NO_2-Gruppe in das Molekül eines Beizenfarbstoffes setzt sogar das Lackbildungsvermögen desselben erheblich herab. Zu derartigen lackbildungsfähigen uneigentlichen Nitro-

farben gehören z. B. das nur adjectiv zu verwendende Alizarinorange, ferner das facultativ beizenziehende Aurotin und das Anthracenroth, welch letzteres substantiv verwendbar ist, aber nach der Färbung nachträglich mit Fluorchrom noch besser auf der Faser fixirt werden kann. Die Nitrofarben sind daher zum Färben von Baumwolle höchst ungeeignet.

Der Eintritt der HSO_3-Gruppe in das Molekül eines Farbstoffes verleiht demselben, falls er vorher unlöslich war, Wasserlöslichkeit, falls er löslich oder schwer löslich war, erhöhte Wasserlöslichkeit; ferner selbstverständlich sauren Charakter, während die präformirte Nuance erhalten bleibt. Z. B. spirituslösliches basisches Anilinblau wird durch Eintritt der HSO_3-Gruppe zum wasserlöslichen, sauren Wasserblau, Spritindulin zum Wasserindulin, Indigoblau zum Indigocarmin, das völlig unlösliche Dianisidinblau zum Benzoazurin, Alizarin zu Alizarinblau-WS; ebenso wird Malachitgrün, in eine Sulfosäure verwandelt, zum Lichtgrün, Fuchsin zum S-Fuchsin u. s. w. Meist haben die Salze der Sulfosäuren die gleiche Farbe wie die freien Säuren selbst. Ein interessantes Verhalten zeigen dagegen die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen. Dieselben scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe eine Salzbildung stattfindet. Das freie basische Amidoazobenzol besitzt z. B. gelbe Farbe, seine freien Sulfosäuren hingegen die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze, also der basischen Farbsalze. Sättigt man nun die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so erhält das entstehende saure Farbsalz die gelbe Färbung des freien Amidoazobenzols. Diese rothen Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der gelben Farbe ihrer Alkalisalze oder derjenigen der freien Amidoazobase an. Es ist klar, dass die Sulfogruppe es hier sein muss, die die Vereinigung mit der Faser vermittelt und deren saurer Charakter durch letztere abgesättigt wird. Bei den Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzol (Tropäolin-OO) findet sogar ein Farbwechsel von orange nach violett statt.

Dabei ist bei den meisten Farbstoffen die Stellung der Sulfosäure im Molekül ziemlich gleichgültig; häufig ist es daher auch bei solchen Farbstoffen, die mehrere aromatische Kerne enthalten, ganz gleichgültig, in welchen derselben die HSO_3-Gruppe eintritt. Manchmal ist aber doch ihre Stellung von entscheidendem Einfluss auf Nuance und Eigenschaft. Die Sulfosäuren des Anilinblaus sind sämmtlich gleich blaue Farbstoffs von gleichen Eigenschaften, ganz egal wo und in welcher Zahl die HSO_3-Gruppe im Molekül auftritt. Der Biebericher Scharlach und der Croceïnscharlach liefern beide ganz gleich rothe Färbungen, obwohl sie die Sulfogruppen an verschiedenen Stellen in ihrem Molekül enthalten. Dagegen ist das Kochenilleroth-A scharlachroth, das Echtroth-D aber bordeauxroth gefärbt. Beide Farbstoffe sind isomer und unterscheiden sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe in der zweiten Componente. Die Sulfofarbstoffe kommen meist als Natron- oder Kalisalze, oft auch als Bisulfitdoppelverbindungen dieser (z. B. Narceïn) in den Handel. Nur die freie Sulfosäure wird vom Gewebe aufgenommen, das man zu diesem Zweck im sauren Bade färbt, durch welches die Farbsäure frei gemacht wird. Allein die substantiven Baumwollsulfofarben (Salzfarben) werden nicht als freie Säuren, sondern als neutrale Salze von der Faser fixirt, die deshalb im neutralen oder alkalischen Bade behandelt wird.

Durch den Eintritt der Sulfogruppe wird ein vorher basischer Farbstoff stark sauer, so dass er in Folge dessen viel geeigneter wird zum substantiven Färben der animalischen Fasern als er es vorher war. Besonders wird er zum substantiven Färben von Wolle geeignet, obwohl er zwar auch Seide färbt, aber weniger gut wie Wolle. Selbstverständlich kann die Sulfogruppe auch in einen sauren Phenolfarbstoff eintreten. Benzopurpurin ist eine Amidosulfosäure, Azoblau die entsprechende Oxysulfosäure. Im Gegensatz zu den sauren Oxy- und Carbonfarbstoffen ist ein Sauerfarbstoff aber für adjective Baumwollfärbung nicht geeignet, da die zu stark saure Sulfogruppe im Gegensatz zu jenen Radicalen, für basische Metallsalzbeize keine Affinität hat. Ja der Eintritt einer Sulfogruppe in einen sauren Beizenfarbstoff setzt sogar das Lackbildungsvermögen desselben mit Metalloxyden erheblich herab, sofern es derselbe nicht ganz auf-

hebt. Lediglich das Baumwollblau hat noch soweit die basischen Eigenschaften des nicht sulfurirten Anilinblau bewahrt, dass es tannirte Baumwolle zu färben im Stande ist. Ist aber der Sulfofarbstoff ein diazotirtes Benzidin, so kann er Baumwolle substantiv im Gegensatz zu den meisten sonstigen basischen und sauren Farbstoffen färben.

Hieraus folgt, dass Farbstoffe, die Sulfogruppen enthalten, nur dann adjectiv mit Metallbeizen verwerthbar sind, wenn sie zugleich auch Hydroxyl oder Carboxylgruppen enthalten, an die das Vermögen, auf Beizen zu ziehen, geknüpft ist.

Alle Sulfosäuren der verschiedensten Chromophore resp. die verschiedenen sauren Sulfofarbstoffe der verschiedensten Farbstoffklassen haben alle gleiche specifische Eigenschaften, die nur durch das Vorhandensein anderer specifischer salzbildender Gruppen modificirt werden (Wasserblau, Alizarinblau-S, Indigocarmin). Die Zahl der HSO_3-Komplexe, welche in das Molekül eintritt, ist dabei völlig irrelevant. Schon die Einführung eines Moleküls Schwefelsäure ertheilt dem betreffenden Farbstoffkörper alle die für die Chromosulfosäuren überhaupt charakteristischen Eigenschaften, übt also gleichsam nivellirenden Einfluss aus, der durch weitere Einführung von Sulforadicalen principiell nicht weiter geändert wird.

Durch den Eintritt mehrerer Sulfogruppen wird die Acidität zwar erhöht und in Folge dessen auch die Diffusibilität des Farbstoffes, jedoch nimmt dabei natürlich die Echtheit und die Tinctionskraft des Farbstoffes ab. Bei den Sulfosäuren geht also die physikalische Tinctionskraft nicht parallel der chemischen Acidität wie bei den Carbonsäuren, sondern ist der Diffusibilität umgekehrt proportional, welche ihrerseits der Acidität proportional ist. Z. B. ist die rothe Rosanilintetrasulfosäure leichter diffusibel aber weniger echt färbend als die entsprechende ebenfalls rothe Monosulfosäure. Das basische Hexamethylviolett hat grösseres Molekularvolumen und ist schwerer diffusibel als das Monomethylviolett. Die Hexamethylviolettmonosulfosäure ist entsprechend echter als die Monomethylviolettmonosulfosäure; jedoch ist die dunklere und blausticherige Hexamethylvioletttrisulfosäure im Verhältniss leichter diffusibel als die mehr rothstichige Monomethylviolettmonosulfosäure. Die rothe

Rosanilinsulfosäure (S-Fuchsin) färbt unechter als die blaue Triphenylrosanilinsulfosäure (Wasserblau). Das dreifach sulfurirte Wasserblau ist aber im Verhältniss weit unechter.

Die Sulfogruppe tritt entweder direct in den Benzolkern ein für je ein Wasserstoffatom desselben, oder substituirt die Wasserstoffe der Alkyl-, Acetyl-, Benzylreste, welche ihrerseits den Wasserstoff der Amido- oder Oxygruppen ersetzt hatten. Z. B. $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix}\right.$ $C_6H_4NHCH_2SO_3Na$ (s. S. 81 und 85 unter Säuregrün).

Die COOH-Gruppe beeinflusst die Nuance des basischen Farbstoffes, in den sie eintritt, ebenfalls so gut wie gar nicht. Sie tritt direct in den Benzolkern als salzbildende Seitenkette ein. Das rothe Rhodamin ist die Carbonsäure des rothen Rosamin, das Chromgrün die Carbonsäure des Malachitgrüns. Im Gegensatz zur Sulfogruppe erhöht sie aber die Echtheit seiner Färbungen, mindert die Diffusibilität und Wasserlöslichkeit und macht ihn, wie die OH-Gruppe, fähig, auch mit metallischen Beizen Lacke zu geben, wodurch der nunmehr gesäuerte Farbstoff dann der Baumwollfärbung erhalten bleibt, und zwar nun nicht mehr bloss wie der vorher basische mittelst Tanninbeizung, sondern jetzt auch mittelst Metallsalzfixation. Die COOH-Gruppe kann selbstverständlich auch in das Molekül eines sauren Phenol-(OH)-Farbstoffs eintreten (Aurin, Aurincarbonsäure). Auch hier bleibt die Nuance meist ziemlich unverändert, die Acidität wird gesteigert, so dass stark saure Farbsäuren entstehen, was bei Eintritt in einen basischen Farbstoff nicht regelmässig der Fall ist, und wenn er es vorher nicht schon hatte, wie gewisse OH-Farbstoffe, wo dann Steigerung erfolgt, erhält der Farbstoff unter Umständen Lackbildungsvermögen (z. B. viele saure SO_2-Farbstoffe), bezw. die Echtheit der substantiven Färbungen wird erhöht. Also Amidocarbonsäuren geben mit Tannin und auch mit Metallsalzen Lacke, Oxycarbonsäuren nur mit letzteren.

Wir hätten demnach in Bezug auf Lackbildungsvermögen und Baumwollfärbung etwa folgendes:

	Wolle	Baumwolle
Malachitgrün	direct relativ wenig	nach Tannin gut
Chromgrün	direct relativ wenig	nach Tannin weniger, besser nach Metallimprägnation
Lichtgrün	direct sehr gut	garnicht, weder direct noch adjectiv.

Von der Constitution der Beizenfarbstoffe, von der Stellung der HO-, NO- und COOH-Gruppen im Molekül werden wir noch in Capitel IV ausführlich sprechen müssen. Hier sei nur erwähnt, dass die eigentlichen obligaten Beizenfarben solche sind, die nur auf Metallsalzen fixirbar sind, während die facultativen Beizenfarben auch subatantiv verwendbar sind. Zu diesen gehören sowohl basische (Tanninfarben) wie saure Farbstoffe, welche letzteren einmal in Amidocarbonfarben, ferner in Phenol- und Oxycarbonfarben zerfallen, die die OH- und COOH-Gruppen zum Theil an basischem Chromophor führen und offene Molecularconstitution darbieten, und zu denen schliesslich sulfurirte (nitrirte) Phenolfarben und carboxylirte Sulfofarben gehören. Die obligaten Beizenfarben siud ausschliesslich saure Farbstoffe, zwar nicht so stark gesäuert wie Nitro- und Sulfofarben, weil sie nur OH- und COOH-Gruppen führen, dafür führen sie diese aber an saurem Chromophor. Sie besitzen also im Verhältniss der Gruppen zum Chromophor einheitliche Molecularconstitution. Ausserdem sind sie fast ausschliesslich ringförmig gebildet (Xanthone etc.). Zu den facultativen Beizenfarben würden also gehören von Amidocarbonsäuren das offene Chromgrün und das ringformige Rhodamin, von sauren Farbstoffen die offenen Oxybenzophenone, Aurine und Sudan, die ringförmigen, ebenfalls zu den Phenylmethanen gehörenden Fluoresceïne und Eosine, sowie solche Farbstoffe, wie Alizarinorange, Alizarinblau WS, Tuchroth und Anthracenroth, bei denen die Lackbildungsfähigkeit der OH- und COOH-Gruppe, durch SO_2- und sogar NO_2-Gruppen herabgemindert ist. Zu den obligaten Beizenfarben gehören dagegen die Aurincarbonsäuren, die Resorcin-Phtaleïne, Galleïne, Coeruleïne, Gallocyanine, die ringförmigen Xanthone und Alizarine, mit denen auch wohl die natürlichen Carmin- und Hämatylinfarben eng verwandt sein dürften. Jedenfalls aber verdanken

sowohl die facultativen, wie die obligaten Beizenfarben ihr Lackbildungsvermögen denselben COOH- und OH-Gruppen.

Wie zwei Carboxyle einen Farbstoff stärker säuern als nur eines, also auch seine substantive Färbung auf färbbarer Materie echter gestalten, so nehmen durch Vermehrung der Carboxyle auch die übrigen specifischen Eigenschaften, speciell das Lackbildungsvermögen zu, während entsprechend die Wasserlöslichkeit eher abnimmt. Wie wir schon früher bei Besprechung des chemischen Charakters gesehen haben, verstärken sich auch hier die Hydroxyl- und Carboxylgruppen gegenseitig; liefert doch auch die Salicylsäure, eine Oxycarbonsäure, besonders echte Beizenfarbstoffe, wenn sie als Componente in Azokörpern auftritt. Die anderen Carbonsäuren des Benzols und seiner Homologe, welche hier zu nennen wären, wie Gallussäure, die Gerbsäure und auch die Phtalsäure, liefern nicht so besonders beständige Beizenfarbstoffe. Adjective Färbungen sind nun ferner stets echter als substantive, weshalb auch die facultativen Beizenfarben bei adjectiver Anwendung stets echter als bei substantiver färben; wiederum sind ihre Lacke nicht so echt wie die der obligaten Beizenfarben, bei denen, wie wir gehört haben, das Molekül im Verhältniss der Seitengruppen unter einander und zum Chromophor (Alizarin) einheitlich sauer, dazu ringförmig gestaltet ist.

Wie eben bei substantiver Färbung basischer Farbstoffe die Echtheit um so grösser ist, je einheitlicher die Constitution in Chromophor und Gruppen und je geschlossener das Molekül ist, so bilden auch von den sauren Beizenfarben die beständigsten Lacke die Alizarine, weil sie einheitlich und obendrein ringförmig gebildet sind. Sie färben schon gar nicht mehr substantiv, haben keine Affinität zu animalen Fasern und Geweben direct, sondern können nur mittelbar durch Beizen auf diesen fixirt werden, sind [illegible] Beizenfarben. Alle anderen Phenol- und Carboxylfarben, welche diese lackbildenden auf Beizen ziehenden sauren Gruppen bei basisch determinirenden Chromophoren führen [illegible] womöglich neben anderen Gruppen, die [illegible] Tendenz entgegengesetzt sind (basische Am[illegible] Rhodamin) oder ihr Lackbildungsvermögen [illegible] Sulfo- und Nitrogruppen [illegible] Alizarinblau (saures

Chromophor], Anthracenroth und Tuchroth [basisches Chromophor]), sind bloss facultativ adjectiv anwendbar und liefern daher weniger echte Lacke.

Wie durch Beizen hergestellte Farblacke überhaupt echter sind als substantive Färbungen, speciell die Lacke facultativer Beizenfarben echter als ihre substantiven Färbungen, so liefern schliesslich auch die facultativ beizenziehenden Carbonfarben schon bei substantiver Anwendung echtere Färbungen als die basischen oder sauren Farbstoffe, aus denen sie durch Carboxylirung hervorgegangen sind (Chromgrün - Malachitgrün; Aurincarbonsäure-Aurin); schliesslich färben entsprechend auch die Oxy- und Carbonsulfosäuren substantiv immer noch echter als die reinen Sulfosäuren.

Wie in Bezug auf den chemischen Charakter zwischen Amido- und Oxygruppe, so besteht also auch ein gewisses gegensätzliches Verhalten einerseits zwischen der Nitro- und Nitroso- bezw. Oxygruppe, andererseits zwischen der Carboxyl- und der Sulfogruppe hinsichtlich des Lackbildungsvermögens. Nur die im Wesentlichen durch ihr Chromophor gesäuerten beizenfärbenden Carbonsäuren, Oxy- und Nitrosofarbstoffe fanden wir daher zur adjectiven Baumwollfärbung besonders geeignet; die allein schon durch die salzbildenden Gruppen stark sauren, diffus und unecht färbenden Sulfo- und Nitrofarbstoffe taugen aber nur für substantive Färbung der Wolle, nicht für Baumwolle. Durch den Eintritt von Resten der anorganischen Schwefelsäure und Salpetersäure in das Molekül[1]) eines Farbstoffes wird der Farbstoff unbedingt in einen sauren Farbstoff verwandelt, was durch den Eintritt der (Oxy)-Carboxylgruppe in das Molekül nicht ohne weiteres der Fall zu sein braucht. Die Malachitgrünsulfosäure ist das saure Lichtgrün, die Malachitgrüncarbonsäure, das basische Chromgrün. Durch den Eintritt der Sulfogruppe wird der Farbstoff ferner wasserlöslich, leichter diffusibel, für Wolle geeigneter, die Färbung entsprechend diffuser und weniger echt wie zuvor (Malachitgrün, Lichtgrün), gleichzeitig aber die Fähig-

1) Hiervon natürlich zu unterscheiden die salpetersauren und schwefelsauren Salze der Farbbasen.

keit mit Beizen auf Baumwolle Lacke zu bilden, herabgesetzt. Durch den Eintritt der Carboxylgruppe wird die Färbung echter wie zuvor, auch die adjective Fixation auf Baumwolle, die jetzt neben Tannin auch mittelst Metallsalz erfolgen kann, wenn es ein Amidocarbonfarbstoff (Malachitgrün, Chromgrün), die nur mit Metallsalzen erfolgen muss, wenn es ein Oxycarbonfarbstoff (Aurin, Fluoresceïn) ist. Hieraus folgt, dass, wenn sich die Sulfogruppen im Molekül häufen, die Acidität und Diffusibilität des Farbstoffes zunimmt, zugleich aber seine tinctorielle Kraft abnimmt. Häufen sich die Carboxylgruppen, so nimmt die tinctorielle Kraft mit der Zunahme der Acidität zu.

Substantive Baumwollfarben (Salzfarben) tingiren also:

Wolle, Seide und Baumwolle direct, einzelne die drei Fasern auch facultativ adjectiv.

Die sonstigen basischen und sauren Anilinfarben:

Wolle und Seide direct, sowie mit Ausnahme der Amidosulfofarben und reinen Nitrophenole Wolle, Seide und Baumwolle auch facultativ adjectiv.

Die obligaten Alizarinbeizenfarben alle 3 Fasern nur adjectiv.

Um noch einen Augenblick bei den facultativen Beizenfarben zu verweilen, so können wir, abgesehen von den basischen Tanninfarbstoffen, folgende Arten facultativer Beizenfarben unterscheiden:

1. Basisch constituirte Carbon- und Oxyfarbstoffe (Amidocarbonfarbstoffe, Amidooxyfarbstoffe):

Chromgrün, Rhodamin, Monamidotrioxyphenylmethan.

2. Saure Carbonfarbstoffe (Oxycarbon und Salicylfarbstoffe) mit basenbildendem Chromophor und saure Carbon- und Oxyfarbstoffe mit schon säurebildendem, theils offenem, theils ringförmigem Chromophor, die aber auch substantiv verwerthbar sind

Chrysamin, Fluoresceïn, Eosin, Aurin, Rosolsäure, Sudan, Resorufin.

3. Hydroxylirte oder carboxylirte saure Sulfo- (oder Nitro-) Farbstoffe, bezw. sulfurirte oder nitrirte saure Oxy- und Carbonsäurefarbstoffe mit basischem Chromophor:

Azarin, Tuchroth, Delphinblau (Gallusblau,

Tanninindigo), Anthracenroth, Alizaringelb GW, Aurotin.

4. Sulfurirte und nitrirte saure obligat beizenfärbende OH- und COOH-Beizenfarbstoffe mit saurem Chromophor:

Alizarinorange, Alizarinroth WS, Alizarinblau S.

Im einzelnen zerfielen diese Klassen in folgende Haupttypen:

1. Diamidooxytriphenylmethan = basische Amidooxyfarbstoffe;

2. Chromgrün = basische Amidocarbonfarbstoffe;

3. Aurin = saure Oxyfarbstoffe;

4. Fluoresceïn, Chrysamin, Diamantgelb = saure Oxycarbonfarbstoffe;

5. Amidooxycarbonfarben = saure Farbstoffe;

zu deren jeder einzelnen dann die (Nitro-) Sulfogruppe hinzutreten kann, wodurch alsdann stets stark saure Farbstoffe entstehen.

Wir können unter den facultativen Beizenfarben demnach zwei grosse Gruppen unterscheiden, solche ohne Nitro- und Sulforadicale und solche mit diesen. Letztere zerfallen wieder in zwei Unterabtheilungen, nämlich in carboxylirte gewöhnliche Farbsulfosäuren und sulfurirte obligate Beizenfarbstoffe.

Die einfachen gewöhnlichen Sulfofarbstoffe, die für Baumwolle keine Affinität haben und entsprechend für diese Faser auch selbst nicht mittelst Beizen anwendbar sind, ausserdem überhaupt ziemlich unechte Färbungen ergeben, erhalten z. Th. etwas Lackbildungsvermögen und gehen somit der Baumwollfärbung nicht verloren, wenn die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe in ihr Molekül eintritt. Auch ihre substantiven Wollfärbungen werden zugleich dadurch echter (Azarin R, Diamantschwarz, Tuchroth, auch Anthracenroth).

Wie diese Azosulfosäuren nicht nur substantiv, sondern auch adjectiv angewendet werden können, wenn sie gleichzeitig eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe enthalten, und dadurch also an Echtheit gewinnen, so sind umgekehrt die Sulfosäuren der eigentlichen obligaten Beizenfarbstoffe, also z. B. die Alizarinsulfosäuren zwar ebenfalls, wie wir das auch vom Nitro-Alizarinorange sahen, noch mit Beizen fixirbar, doch sind ihre Fär-

bungen in Folge des Vorhandenseins der Sulfogruppe weniger echt als die nicht sulfurirten Grundkörper.

In Bezug auf die Fähigkeit, Lacke zu bilden, können wir sämmtliche Farbstoffe somit in 7 resp. 8 Klassen eintheilen:

1. Basische Amidofarbstoffe, starke mit basischem Chromophor und vielen reinen Amidogruppen, schwächere mit weniger Amidogruppen an saurem (Amidobenzophenon) Chromophor. Sie geben auf Baumwolle nur mit Tannin Lacke.

2. Die Nitrofarbstoffe sind Körper höchster Acidität. Nicht alle sind leicht wasserlöslich (Naphthogelb-S, Aurantia nur in Alkohol löslich). Zu Baumwolle und Beizen haben sie, wie die Sulfofarben keine Affinität. Je stärker sie gesäuert sind, desto echter färben sie.

3. Die gewöhnlichen Sulfofarbstoffe sind saure obligat substantive Farbstoffe, die leicht wasserlöslich sind, relativ unechte Färbungen geben, zur Baumwolle direct keine Verwandtschaft haben und auch der Beizung unzugänglich sind. Je mehr Sulfogruppen der Farbstoff enthält, je saurer er also wird, um so leichter diffusibel wird er, um so unechter seine Färbung.

4. Die echten obligaten Beizenfarben, die nur adjectiv mit Metallsalzen angewendet werden können. Es sind dies wasserunlösliche saure Farbstoffe. Hierzu gehören in erster Linie die Alizarine und Purpurine mit saurem Chromophor und sauren Oxygruppen (Phenolfarben), ringförmig constituirt und der Ring an beiden Stellen durch die sauren Carboxyle (Ketongruppen) CO geschlossen, ferner die natürlichen Farben der Farbhölzer und Schildläuse, die Xanthonfarbstoffe, sowie die Resoreinfarbstoffe (Galleïn und Coeruleïn) und Chinonoxime.

5. Substantiv zu verwendende saure OH- und COOH-Farbstoffe mit meist noch basenbildenden offenen oder auch geschlossenen Chromophoren, die als solche schon gute und ziemlich echte Färbungen geben, aber auch facultativ adjectiv mit Metallsalzen echte Lacke bilden wie die Aurine, Oxybenzophenone, Fluoresceïne, Eosine. Je mehr Hydroxyl- oder Carboxylgruppen der Farbstoff enthält, je stärker seine Acidität ist, um so echter seine substantive Färbung, um so stärker sein Lackbildungsvermögen, um so unlöslicher und echter die Lacke.

6. In das Molekül der erwähnten obligaten und facultativ

adjectiven sauren OH- und COOH-Farben (4, 5) kann eine Sulfooder Nitrogruppe eintreten; z. B. Alizarinroth W. S., Alizarinblau-S, Alizarinorange, Anthracenroth. Durch die Sulfogruppe werden die etwa vorher unlöslichen Farbstoffe wasserlöslich und auch substantiv für Wolle anwendbar oder besser anwendbar, falls sie es, wie basische Amidofarbstoffe, schon vorher waren. Diese substantiven Färbungen sind aber relativ unecht. Entsprechend ihrer primären Natur als Carbonsäuren können sie aber facultativ auch noch adjectiv angewandt werden, doch sind die entstehenden Farblacke weniger echt, als die ihrer nicht sulfurirten Muttersubstanzen. Das gleiche ist natürlich der Fall, wenn die Carboxyl- oder Hydroxylgruppe in das Molekül eines primären Sulfofarbstoffes eintritt. Hier nimmt nämlich umgekehrt die Diffusibilität des Farbstoffes ab, die Echtheit seiner Färbungen zu, und er erhält das Vermögen, mit Metallsalzen Lacke zu bilden (Azarin-R, Tuchroth), d. h. er wird jetzt auch für Baumwolle verwendbar und es entsteht somit dasselbe Verhältniss, wie wenn die Sulfogruppe sich einem beizenziehenden OH- (COOH-) Farbstoff combinirt hätte. Ebenso könnte die COOH-Gruppe in einen Nitrofarbstoff eintreten.

7. Amidofarbstoffe, in die die OH- oder COOH-Gruppe oder beide eingetreten sind (Rhodamin, Chromgrün). Sie geben ausser mit Tannin auch mit Metalloxyden Lacke.

8. Substantive Baumwollfarben. Sie finden sich in allen Klassen mit Ausnahme bei 2 und 4.

Wir müssen also die stärker sauren Oxysulfosäuren, Oxycarbon- und Sulfocarbonsäuren, die durch Sulfurirung und Carboxylirung saurer facultativer oder obligater Phenolbeizenfarbstoffe entstanden sind, von den Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren unterscheiden, die sulfurirte und carboxylirte Farbbasen vorstellen.

Kehren wir nach diesem Exkurs zur Besprechung der einzelnen Gruppen zurück.

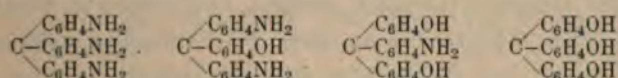
Finden wir die auxochrome OH-Gruppe in einem Amidofarbstoff, so kann man für die Bestimmung der Nuance die Constitution nicht wie bei den übrigen salzbildenden Gruppen so

auffassen, als ob die OH-Gruppe zu einem basischen Farbstoff hinzugekommen ist, sondern man muss sich vorstellen, dass basische Amidogruppen durch saure Oxygruppen ersetzt sind. Nur durch Ersatz bleibt die Nuance im Grossen und Ganzen dieselbe. Tritt also zu einfachstem nicht alkylirten Malachitgrün eine OH-Gruppe hinzu, so entsteht rothes Monoxydiamidotriphylmethan, d. h. Rosanilin, dessen eine Amidogruppe durch die Oxygruppe ersetzt ist. Das nichtmethylirte ungefärbte Leucomalachitgrün giebt mit Säuren violette Salze. Werden in diesem Körper die Amidogruppen durch die Oxygruppen ersetzt, so entsteht Benzaurin, das sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Amidoazobenzol und Oxyazobenzol haben ziemlich gleiche Farbe, (desgleichen Indophenol und Indamin [Phenylenblau], Eurhodol und Eurhodin etc.) Wir müssen also in Bezug auf die Nuance sowohl die reinen Oxyfarben, wie die Amidooxyfarben stets als basische Amidofarben auffassen, bei denen das Hydroxyl an die Stelle einer Amidogruppe getreten ist. Dieses Gesetz scheint wenigstens für die Triphenylmethane Gültigkeit zu haben. Rothes Rosanilin giebt demnach durch Sulfurirung rothes S-Fuchsin, durch Hydroxylirung rothe Rosolsäure, diese durch Carboxylirung rothe Aurincarbonsäure etc. Dagegen ist zu beachten, dass im Gegensatz zum Azoblau, der stark sauren Oxysulfosäure, das Benzopurpurin, die entsprechende Amidosulfosäure, rothe Nuance hat. Vergl. ferner: Uranin, nicht alkylirte Oxycarbonsäure und Rhodamin, alkylirte Amidocarbonsäure.

Ueber den Einfluss der OH-Gruppe auf den chemischen Charakter haben wir bereits gesprochen. In Bezug auf Echtheit und Lackbildungsvermögen verhält sie sich ganz wie die COOH-Gruppe.

Sowohl die basische Amido-, wie die saure Sulfo-, Nitro-, Nitroso-, Carboxyl- und Hydroxylgruppe verleihen also dem Farbstoff specifische Eigenthümlichkeiten. Durch ihre Vermehrung im Molekül werden diese Eigenthümlichkeiten verstärkt, bei allen Gruppen mit Ausnahme der Sulfogruppe steigt gleichzeitig die Echtheit der Färbung, bei der OH- und COOH-Gruppe noch ausserdem das Lackbildungsvermögen; bei allen Gruppen

mit Ausnahme der Sulfogruppe, verdunkelt sich dabei die Nuance, dabei wird bei der NO_2- und COOH-Gruppe blos der einmal bestehende Farbenton dunkler, bei der NH_2-Gruppe indess kommt es darauf an, ob das Chromophor stark farbbildend oder schwach ist. Im letzten Fall wird die Nuance auch blos dunkler, im ersten Fall entstehen quantitativ dunklere Farbentöne (Malachitgrün, Rosanilin). Die OH-Gruppe verhält sich meist stets wie die Amidogruppe als deren Substitut sie zu denken ist. Die Körper



müssten demnach alle roth sein. Ein OHführender Körper hat den Farbenton, den ein Farbkörper haben würde, wenn an seiner Stelle NH_2 stände. Der Farbenton des basischen Farbstoffes bleibt gewahrt, wenn man entweder SO_2- oder COOH-Gruppen einführt oder die NH_2-Gruppe durch eine OH-Gruppe ersetzt.

Durch Combination der Gruppen unter einander in einem Farbstoff paralysiren sich ihre specifischen Eigenschaften meistens, wodurch die Echtheit abnimmt (bei constant bleibender Nuance). Nur die OH- und COOH-Gruppe verstärken sich in ihren sauren und beizenziehenden Eigenschaften gegenseitig ebenso, als ob eine der beiden Gruppen verdoppelt wäre. Vermehrung des salzbildenden Carboxyls hat aber nur Verdunkelung der Nuance, des Auxochroms oft auch Farbenumschlag zur Folge. Die HSO_3- und NO_2-Gruppe verstärken sich in ihrer Acidität und beizenfeindlichen Wirkung. Vermehrung der NO_2-Gruppen aber erhöht die Echtheit und verdunkelt die Nuance, Vermehrung der Sulfogruppe verstärkt die Wasserlöslichkeit bei gleichbleibender Nuance.

Demnach wären nach ihren specifischen Eigenschaften die Farbstoffe in folgende Hauptklassen einzutheilen:

A. Basische Amidofarbstoffe.

B. Saure Nitrosofarbstoffe.

C. D. Saure Sulfo- und Nitrofarbstoffe, d. h. Amido- oder Oxysulfosäuren, Amidooxysulfosäuren, Nitrophenole, Nitroamine, Nitroamidosulfosäuren (Citronin), Nitrooxysulfosäuren (Anthracenroth), Nitroamidooxysulfosäuren.

E. F. Saure OH- und OHCOOH-Farbstoffe.

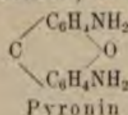
G. Amidooxy-, Amidocarbon-, Amidooxycarbonfarbstoffe.

H. Amidosulfocarbon-, Oxysulfocarbon-, Amidooxysulfocarbon-, Amidonitrocarbon-, Oxynitrocarbon-, Amidooxynitrocarbonfarbstoffe, Amidooxysulfonitrocarbonfarbstoffe.

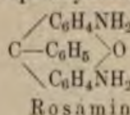
---

§ 7. Die indifferenten Radikale.

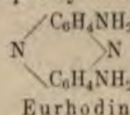
Wir hätten jetzt noch eine letzte Kategorie von Gruppen zu besprechen, die im Molekül von Farbstoffen auftreten können. Es sind das aber im Gegensatz zu den auxochromen und salzbildenden Gruppen chemisch ziemlich indifferente Radicale, die also den chemischen Charakter des Farbstoffes nicht wesentlich alteriren, vor Allem aber bei der Verankerung und Salzbildung nicht mitwirken. Solche Gruppen sind einmal die aliphatischen Alkyle und dann die aromatischen Phenyle. Beide können erstens sich dem Chromophor bezw. dem Chromogen zugesellen, z. B. Diphenylmethan, Triphenylmethan; oder



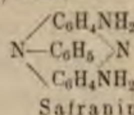
Pyronin



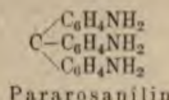
Rosamin



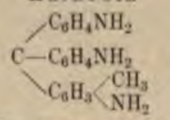
Eurhodin



Safranin



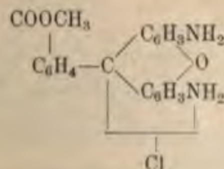
Pararosanilin

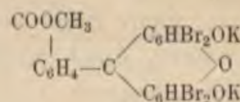


Homorosanilin

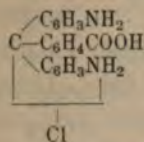
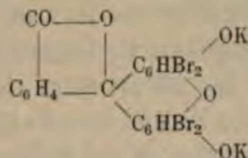
In diesen letzteren Fällen wird die Nuance des Farbstoffs nicht im mindesten alterirt. Sie können aber auch in auxochromen und salzbildenden Gruppen auftreten, d. h. den Wasserstoff derselben ersetzen, und zwar in der NH_2-, der OH- und COOH-Gruppe.

Um zuerst von der salzbildenden Carboxylgruppe zu reden, so sind die Carbonalkyle öfter erheblich blaustichiger als die carbonsauren Alkalisalze oder freien Carbonsäuren, z. B. Methylrhodamin und Methyleosin, die in chinoider Form geschrieben lauten:





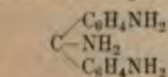
(Sonst werden die Formeln des Rhodamin und Eosin gewöhnlich geschrieben als:

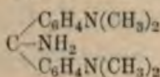

und


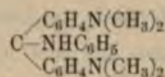
d. h. als Triphenylmethanderivat bezw. mit Lactonring. Eine Verbindung des Carbonsäurerestes mit Alkali im Rhodamin oder eine Aetherbildung in den Hydroxylen des Eosin scheint nicht vorzukommen.)

Was den Eintritt in die Amidogruppe anbetrifft, so können die Alkyle beide Wasserstoffe, die Phenyle nur einen Wasserstoff derselben substituiren. Hierdurch wird die Basicität ein wenig abgeschwächt, weniger bei den Alkylen, stärker bei den Phenylen und ferner wird die Nuance des Farbstoffs alterirt.

War das Chromophor des einfachen Amidofarbstoffes nur schwächlich, die Farbnatur des Farbstoffs also nur wenig entwickelt, unecht und seine Nuance gelblich, so wird durch Alkylirung oder Benzylirung die Nuance nur quantitativ dunkler in demselben präformirten Farbenton.


einfaches Auramin (gelblich)


eigentliches Auramin (kräftig gelb)


Phenylauramin (bräunlich)

War das Chromophor ein starkes, farbkräftiges, so tritt eine Verdunkelung des Farbentons in qualitativer Beziehung ein, z. B. das einfachste Malachitgrüncarbinol bildet violette Salze, durch Alkylirung entsteht das eigentliche Malachitgrün; das einfachste Indamin ist das farbschwache Phenylenblau, welches durch Alkylirung zu Bindscheidlers Grün wird. Thionin wird zu Methylenblau. Triamidotriphylmethan bildet rothe Rosanilinsalze (Fuchsin), desgleichen sind die einfach constituirten Amidophenazine und Safranine roth gefärbt; durch Alkylirung entstehen in beiden Fällen violette Salze (Methylviolett, Neutralviolett, Amethyst etc.). Auch hier gilt das Gesetz, dass durch Anhäufung dieser Gruppen im Molekül

die Nuance stets dunkler wird, so dass z. B. das Monomethylrosanilin rothstichiges Methylviolett vorstellt, am blaustichigsten aber das Hexamethylviolett ist; desgleichen ist das Anilinblau als Triphenylrosanilin dasjenige Phenylrosanilin, welches die am reinsten blaue Nuance hat. Letzteres hat durch die Menge von Phenylgruppen schon fast säuerlichen Charakter erhalten und wirkt als Plasmafarbstoff, ebenso Phenylindulin, Phenomauvein, Naphthylviolett. Wir haben also hier bei den Estern der Carbonsäuren sowie den alkylirten und phenylirten Amidofarbstoffen den Fall, wo die Nuance des Farbstoffs dunkler, ihre physikalische Echtheit entsprechend grösser wird, ohne dass der chemische Charakter, d. h. die chemische Echtheit verstärkt wird. Ferner sehen wir hier, dass nicht alle gleich constituirten, bezw. alle gleich stark alkylirten Farbstoffe die gleiche Nuance haben, wie Auramin (gelb); Bindscheidlers Grün, Pyronin, Methylenblau beweisen, bezw. nicht alle gleich nuancirten Farbstoffe gleich constituirt sind (Phenylenblau, Methylenblau; Thionin, Methylviolett; Fuchsin, Pyronin, Eurhodin, Safranin.

Schliesslich wäre noch zu erwähnen, dass nicht nur Phenylrosanilin eine andere Nuance hat wie Alkylrosanilin, sondern dass auch die verschiedenen Homologe des Methyls nicht alle qua Nuance gleichwerthig sind. Z. B. ist Aethylgrün gelbstichiger als Methylgrün, Smaragdgrün als Malachitgrün u. s. f. Wir haben also hier den Fall, wo nicht durch Anhäufung sondern durch qualitative Aenderung von Gruppen dunklere Farbstoffe entstehen. Freilich ist z. B. Tetrabromfluoresceïn dunkler, d. h. kräftiger (gelb-)roth als Dibromfluoresceïn, aber schon Dijodfluoresceïn ist seinerseits dunkler, d. h. bläulicher als Dibromfluoresceïn; desgleichen sind Chlorphtaleïne bläulicher als gewöhnliche Eosine, und Methyleosin ist bläulicher als das gewöhnliche Natriumsalz. Dass schliesslich wohl auch in der Nuance von Methyleosin und Aethyleosin geringe Differenzen bestehen, ist nach dem was wir über Methylgrün, bezw. Methylviolett gehört haben, einleuchtend. Dass aber Vermehrung von Gruppen die Nuance verdunkeln kann, sofern es sich nicht gerade um Sulfogruppen handelt, das zeigen nicht

nur die salzbildenden und auxochromen Gruppen, sondern auch die indifferenten Alkyle und Phenyle.

Wir haben schliesslich noch den letzten Fall zu betrachten, dass die Wasserstoffe der OH-Gruppen durch indifferente Radicale substituirt werden. Eine Phenylirung derselben ist wohl kaum bekannt, doch kommen Alkylirungen vor. Es entstehen auf diese Weise gefärbte Aether, die nicht nur blaustichiger sind und erhöhte Färbekraft besitzen, wie die einfachen freien, nicht alkylirte Hydroxyle führenden Chromophenole und deren Alkalisalze, sondern denen die Alkyl-Oxygruppe diese Eigenschaften verleiht auch im Gegensatz zu Farbstoffen, die nur die Alkylgruppen (am Benzolkern) führen, wie das Benzoazurin im Gegensatz zum Azoblau, die Ponceaus im Gegensatz zu den Coccinen, das Azococcin im Verhältniss zum Azoeosin, das Chrysophenin im Gegensatz zum Brillantgelb beweisen. Es folgt dies aus unseren früheren Erläuterungen, nach denen eine OH-Gruppe die gleiche Nuance verleiht, als wenn eine NH_2-Gruppe dort stände, nach denen aber Alkyl-Amidofarbstoffe an Nuance erheblich dunkler sind als einfache Amidofarbstoffe.

Wir hätten also zu unterscheiden folgende 3 Möglichkeiten von Alkylirungen. $X-C_6H_4$ sei ein Theil eines Chromogens, $X-C_6H_4OH$ Theil eines Farbstoffes.

Es wäre alsdann möglich:

1.	2.	3.
$X-C_6H_4OH$ mit CH_3 an X	$X\equiv C_6H_3\langle^{CH_3}_{OH}$	$X\equiv C_6H_4OCH_3$
Safranin (im Gegensatz zu Eurhodin)	Rosolsäure (Aurin)	Benzazurin (Azoblau)
Rosamin (im Gegensatz zu Pyronin)		Methyleosin (Eosin).
Benzopurpurin (Congoroth)		

Demnach besteht folgende Reihe von Verstärkungen des Molecularvolums.

1. $X-C_6H_4OH$

2. $X-C_6H_4OH$ mit CH_3 an X

3. $X-C_6H_3\langle^{CH_3}_{OH}$ mit CH_3 an X

4. $X-C_6H_3\langle^{CH_3}_{OCH_3}$ mit CH_3 an X

Wir finden also, dass die auxochrome OH-Gruppe in drei Punkten sich analog der salzbildenden COOH-Gruppe verhält: in der geringen Säuerung der Farbstoffe, in dem Lackbildungsvermögen, in der Aether- bezw. Esterbildung.

Die ach- far- chen n- n der offe.

Wie wir in Vorstehendem erfahren haben, können wir an einem Farbstoff 3 Eigenschaften unterscheiden: sein *chemisches Verhalten*, seine *Nuance* und seine *tinctorielle Energie* d. h. die Echtheit seiner Färbungen. Alle 3 Eigenschaften sind in letzter Linie auf seine Constitution zurückzuführen, nämlich die Art seiner chromophoren und salzbildenden Gruppen, sowie die Zahl und Stellung der letzteren im Molekül.

Zuerst kann man im Ganzen sagen, dass die einfachst constituirten Farbstoffe schwach gefärbt, gelb, gelbgrünlich, orange oder gelbroth sind (Chinoline, Acridine, Auramine, Xanthone, Fuchsine), dazu leicht diffundirend, diffus und wenig haltbar färbend.

Unter einfachen Farbstoffen haben wir solche zu verstehen, die einfache, freie, nicht alkylirte oder phenylirte auxochrome Amido- oder Oxygruppen in der für die farbbildende Kraft des Chromophors geringsten Zahl führen (bei Acridinen zwei, bei Phenazinen eins).

Je mehr Gruppen im Molekül vorhanden sind, um so stärker die Farbstoffnatur, d. h. um so dunkler und kräftiger die Nuance der gefärbten Verbindung. Sind die das Molekül vergrössernden Gruppen bloss indifferente Phenyle und Alkyle, so hat dies natürlich auf die chemische Verankerung mit dem Gewebe keinen Einfluss; nur die physikalische Diffusibilität nimmt ab. Sind aber die in Mehrzahl vorhandenen Gruppen auxochrome und salzbildende und auch zugleich in ihrer chemischen Natur einheitlich oder gar identisch, wie es ja in praxi meist der Fall sein wird, da eben nur derartig constituirte Farbstoffe praktischen Werth haben und deshalb in der Technologie dargestellt werden, dann nehmen auch die specifischen Eigenschaften des Farbstoffes zu, vor allem sein chemischer Charakter, d. h. seine Basicität oder Acidität, also seine chemische Echtheit. Er ist jetzt nicht nur befähigt, mit dem Gewebe überhaupt eine chemische Verbindung einzugehen, sondern er geht sogar an Intensität sehr feste,

innige Verbindungen ein. Die Monamidoacridine, Monamidoeurhodine und Monamidotriphenylmethane sind wenig gefärbt, als einfachste Farbkörper nur mattgelb und stark diffundirend, haben nur sehr schwachen Farbcharakter; sie liefern mit dem Gewebe nur lockere, leicht extrahirbare und gegen Chemikalien unbeständige Verbindungen. Die Diamidoderivate haben aber schon ausgesprochenen Charakter, sind meist grün oder orangeroth gefärbt, die Triamidoderivate sogar oft fast blauroth. In solchen Fällen also, wo mit grösserer Gruppenzahl, grösserem Molekül und dunklerer Nuance auch die elektropositive oder -negative Tendenz des Farbstoffs zunimmt, gehen zunehmende Farbstoffnatur, physikalische und chemische Echtheit (Affinität) Hand in Hand.

Es zeigt sich nun aber im Einzelnen Folgendes: Amidoazobenzol ist ein hellgelber Farbstoff (Anilingelb), Amidooxyazobenzol ist, da es eine Gruppe mehr besitzt, stärker gefärbt; aber die Oxygruppe paralysirt zum Theil die Amidogruppe; der Farbstoff ist chemisch wenig echt. Erst Diamidoazobenzol (Chrysoidin) ist bei gleich kräftiger Nuance auch in seinem specifischen Farbstoffcharakter und seiner Echtheit genügend ausgesprochen. Wenn also die blosse Farbstoffnatur als solche prononcirter wird, so heisst das nicht stets auch, dass der Farbstoff nun auch stets chemisch echter färbt. Farbstoffnatur bedeutet die mehr oder minder kräftige Nuance, -Charakter aber das chemische Verhalten. Nuance und chemisches Verhalten gehen nicht immer Hand in Hand. Je stärker ausgesprochen das chemische Verhalten ist, um so dunkler und um so echter meist auch die Färbung. Aber einmal ist nicht jede dunkle Färbung auch die echtere, und ferner ist nicht jede Zunahme des chemischen Verhaltens auch mit Zunahme der Nuance verbunden. Schliesslich ist nicht jede Zunahme des chemischen Charakters auch mit Vermehrung der Echtheit verknüpft. Nur dort, wo die Vergrösserung des Moleküls, die Zunahme der Nuance nicht durch indifferente Alkyle oder dergleichen, sondern durch salzbildende Gruppen erfolgt und wo diese salzbildenden Gruppen in ihrer Art und Tendenz einheitlich sind, nimmt der chemische Charakter und entsprechend wohl auch die Echtheit zu. Meist geht damit auch eine Verdunklung Hand in Hand. Nur die

Sulfogruppen verdunkeln die Nuance nicht und setzen sogar die Echtheit herab. Eine Zunahme der Echtheit und Nuance durch Vermehrung der Gruppen gilt ohne Einschränkung wenigstens wohl nur von der NH_2- und NO_2-Gruppe. Wie wir gehört haben, haben die salzbildenden Gruppen auch gewisse sonstige specifische Eigenthümlichkeiten, die sie den Farbstoffen mitteilen und die mit Vermehrung der Gruppen zunehmen. Die Carboxylgruppe verleiht erhöhte Echtheit und Lackbildungsvermögen, die Sulfogruppe erhöhte Wasserlöslichkeit (Unechtheit). Bei der Carboxylgruppe geht erhöhte Echtheit und Zunahme der Nuance parallel, bei der Sulfogruppe erhöhte Acidität mit gleichbleibender Nuance und entsprechender Abnahme der Echtheit. Das Verhalten der Sulfofarbstoffe ist somit ein eigenartiges. Dieselben entstehen aus basischen Farbstoffen, wenn man diese mit Schwefelsäure behandelt. Bei dieser Umwandlung der Farbbase in eine Farbsäure bleibt die Nuance völlig gewahrt. Während nun ein basischer Amidofarbstoff durch Vermehrung der Amidogruppen dunkler und basischer, also chemisch echter wird, bleibt ein Sulfofarbstoff mit zunehmender Acidität gleich gefärbt, und wird noch obendrein physikalisch unechter. Die Nuance der Sulfofarbstoffe ist präformirt, sie ist genau die gleiche, wie die des noch nicht sulfurirten Amido- bezw. Oxy-Farbstoffes. Nun aber ist auch der Amidofarbstoff um so dunkler, je mehr Amidogruppen er führt; entsprechend auch der entstehende Sulfofarbstoff. Die Nuance der Sulfofarbstoffe hängt also nur von der Zahl der primären basischen oder sauren Auxochrome, bezw. der indifferenten Alkyl- oder Benzylgruppen des sulfurirten Farbstoffes, nicht von der Zahl der salzbildenden Sulfogruppen ab. Jedenfalls ist aber auch bei den Sulfofarbstoffen der dunklere der echtere, und nimmt hier die Dunkelheit und Echtheit des Farbstoffes zwar mit der Zahl der Gruppen überhaupt zu, aber nicht mit der Zahl der specifisch salzbildenden Gruppen.

Von zwei Sulfofarbstoffen ist also der der echtere, der in Folge der [illegible] Oxy- oder indifferente Alkylgruppen [illegible] die geringste Zahl Sulfogruppen [illegible].

W[illegible] Beispiel kennen ge-

lernt, wo ein durch chemische Gruppen relativ grosses Mol.-Vol. und relativ dunkle Nuance chemische Unechtheit bedingte. Bei den Sulfosäuren umgekehrt hatte die Zunahme der chemischen Acidität und Vergrösserung des Mol.-Vol. auf diesem Wege Abnahme der physikalischen Echtheit und Gleichbleiben der Nuance zur Folge. Hier erfolgte Zunahme der physikalischen Echtheit und Zunahme der Nuance durch Vergrösserung des Mol.-Vol. z. Th. mittelst chemisch indifferenter Gruppen.

Weiter haben wir gesehen, dass auch die Di- und Triamido-(Oxy)-Derivate der Chromogene, die an und für sich schon dunkler und basischer (saurer) als die Monoderivate sind, noch dunkler gemacht werden können, wenn man die Wasserstoffatome der Auxochrome durch indifferente Alkyl- oder Phenylgruppen substituirt. Je mehr solcher Gruppen eingeführt werden, um so dunkler wird die Nuance, ohne dass dabei die chemischen Charaktereigenschaften zunehmen. Ein OCH_3-Product ist dunkler, mithin physikalisch echter, aber eigentlich weniger sauer als ein OH-Product und ebenso ein $NH(C_2H_5)$-Product dunkler, aber saurer als ein einfaches basisches NH_2-Product (Anilinblau, Phenylauramin). Wie die Alkyläther der Farbphenole verhalten sich die Ester der Farbcarbonsäuren. Auch bei ihnen ist die Nuance (Rhodamine, Eosine) erheblich dunkler als bei den einfachen COOH- oder COONa-Körpern. Während also chemisch ziemlich indifferente Alkyle mit dem Mol.-Vol. die Nuance und mithin die physikalische Echtheit steigern können, thut dies die saure Sulfogruppe nicht. Sie erhöht die Acidität, lässt aber die Nuance unberührt und setzt die physikalische Echtheit herab.

Es nimmt also mit der Gruppenzahl die Echtheit und Nuance nur zu, wenn diese Gruppen keine Sulfogruppen sind; die chemische Echtheit ferner nur dann, wenn diese Gruppen nicht indifferent sind, und wenn dabei die Einheitlichkeit des Charakters und der Constitution gewahrt bleibt. Dieses gilt nicht nur von den Seitengruppen unter einander, sondern auch vom Verhältniss der auxochromen Seitengruppen zum chromophoren Farbbildungskern. Ein Farbstoff mit basenbildendem Chromophor, wie $N=N$ oder $\left\langle {N \atop N} \right\rangle$ und basischen Gruppen

bildet die stärksten Farbbasen, deren Charakter dann mit der Zahl der Amidogruppen noch zunimmt. Desgleichen bilden säurebildende Chromophore, wie das $<^{CO}_{CO}>$ mit dem sauren OH-Auxochrom in Folge der Einheitlichkeit dieser Bildung stark saure obligate Beizenfarbstoffe, die mit die dunkelsten und echtesten Lacke liefern. [Die Alizarine liefern nun zwar dunklere Lacke, wie die einfacher constituirten Xanthone, indessen kann man nicht gut sagen, dass hier bei den Lackfarben die Dunkelheit des Lackes, dieselbe Beize vorausgesetzt, mit der Zahl der OH-Gruppen zunimmt, wenigstens scheint das beim Purpurin im Gegensatz zum Alizarin nicht der Fall zu sein.] Die Amidoanthrachinone oder Amidobenzophenone liefern daher ebenso schwache und unechte Farbbasen, wie die Oxyazobenzole, Eurhodole, Oxytriphenylmethane relativ unechte und nur facultativ adjective Farbsäuren bilden.

Wir erwähnten, dass die dunkleren Farbstoffe meist die grössere Gruppenzahl und das grössere Mol.-Vol. besitzen. Damit ist jedoch keineswegs gesagt, dass nun alle gleich constituirten Farbstoffe die gleiche Nuance haben müssen. Dies ist je nach der Fähigkeit der Chromophore, Farbstoffe zu bilden, bei den einzelnen Chromogenen ganz verschieden. Das Chromophor prädestinirt gewissermassen die Nuance des betreffenden Farbstoffes. Zwar sahen wir, dass die einfachst constituirten Farbkörper so ziemlich bei allen Chromogenen gleichmässig mehr oder weniger gelblich waren, indessen war auch hier z. B. Monamidotriphenylmethan und Monamidoacridin so schwach, dass sie fast gar keine färbenden Eigenschaften aufweisen, während Monamidoazobenzoi bei den stark basenbildenden Eigenschaften der Azogruppe schon ein ziemlich starker gelber Farbstoff ist. Während nun aber einfachstes Diamido-Auramin hellgelb, das schon ziemlich kräftig und echt färbende Diamidoacridin rothorange ist, ist das Diamidotriphenylmethan gelbgrün gefärbt, Diamidodiphenylamin (Phenylenblau) sogar grünblau. Das stark färbende Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) ist aber doch bloss dunkelorangegelb.

Ein Farbstoff ist also um so echter, je einheitlicher er constituirt ist in Bezug auf Chromophor und Gruppen, ferner

je dichter sein Molekül und je unlöslicher er ist. Er ist um so ausgesprochener als Farbstoff und um so intensiver gefärbt, je mehr Gruppen er hat (nur die Sulfogruppe ist hierbei ohne Einfluss) und je kräftiger das Chromophor ist. Er ist um so dunkler, je mehr Gruppen er überhaupt besitzt, je grösser also sein Molecularvolum ist. Alle einfach constituirten Farbkörper sind mehr weniger schwach oder nur gelblich gefärbt, fast bei allen Chromogenen (Ausnahme Indamine und Thiazine, wo die einfachen Körper schon blaugrünlich, die höheren bereits gleich grün und blau sind). Mit Zunahme der Gruppen wird dann die Nuance dunkler. War das Chromophor schwach, so bleibt trotzdem die Nuance gelb, wie bei Diphenylmethanen (Auramin) und Acridinen, wo selbst die alkylirten Diamidoderivate gelb resp. orange sind; dasselbe ist der Fall auch bei den Nitrofarben, wo die einfacheren (Picrinsäure) hellgelb, das sechsfach nitrirte Aurantia pommeranzenfarben ist. Ist das Chromophor stärker (Triphenylmethane, ringförmige Diphenylmethane [Pyronine], Azine), so sind zwar die Monamidoderivate noch nicht gefärbt, die Diamidoderivate aber gelblichgrün bei offenen (Malachitgrün), orangeroth bei ringförmigen (Pyronin, Neutralroth) Farbstoffen. Die Triamidoderivate sind scharlachroth beim offenen Rosanilin. Alkylirt man oder benzylirt man diese Amidogruppen, so entstehen mit Ausnahme bei den Pyroninen aus den rothen violette Farbstoffe, die um so blauer sind, je mehr Gruppen eingeführt werden. Hierbei nimmt die Basicität nicht zu. Umgekehrt kann die Nuance zunehmen, die Basicität aber abnehmen, wenn man einem Amidofarbstoff mehrere Oxygruppen zuführt. Durch Zufügung von noch soviel Sulfogruppen bleibt die Nuance dieselbe. Nicht alle gleichmässig constituirten (alkylirten) Farbstoffe sind gleichmässig nuancirt (Auramin, Methylviolett, Methylenblau, Malachitgrün, Pyronin). Bei den Eosinen sind die Jod- und Chlorproducte, sowie die Ester blaustichiger als die Bromproducte, aber Tetrabromderivate sind rother als Dibromate.

Echte Farbstoffe sind nun ferner aber auch vor Allem die ringförmig constituirten Farbkörper. Besonders auch hier zeigt es sich, dass Echtheit nicht überall mit der Nuance zunimmt. Von zwei gleichnuancirten Farbstoffen, Fuchsin und Pyronin,

Phenylenblau und Capriblau, Dioxybenzophenon und Xanthon ist der echtere der ringförmige, selbst wenn er dabei nicht nur nicht mehr, sondern sogar, was meist der Fall ist, weniger Gruppen überhaupt hat, so dass auch die Nuance nicht überall und stets mit der Gruppenzahl zunimmt. Capriblau ist präformirt blau, obwohl es die gleiche Constitutionsform und Gruppenzahl wie das rothe Pyronin hat. Es hat aber stärkeres, farbkräftigeres Chromophor.

Bei einem schwach und unecht (unbeständig) färbenden Farbstoff haben wir: ein schwaches einfaches Chromophor, daran nur sehr wenig, etwa eine auxochrome Gruppe, die nicht alkylirt (einfachste Constitution) und obendrein der chemischen Natur des Chromophors in ihrer Tendenz womöglich entgegengesetzt ist. Keine Ringbildung. Bei starken Farbkörpern haben wir kräftige Chromophore mit vielen gleichen und alkylirten Auxochromen, die die Natur des Chromophors verstärken; ferner ringförmige Constitution. Dazwischen stehen Farbstoffe mit schwachem Chromophor und vielen Gruppen oder auch starkem Chromophor und wenigen und heterogenen Gruppen. Das wichtigste in der Constitution bleibt für die Nuance das Chromophor. Ist dasselbe schwach (Auramin, Acridin), so sind alle seine Farbkörper blassgelb. Durch Zunahme der Gruppen werden sie bloss dunkelgelb. Starke Chromophore indess (Thiazin) liefern ohne Weiteres, selbst schon ohne Alkylirung blauviolette Farbstoffe (Thionin). Dieselben können aber durch geringe Zahl ihrer Auxochrome oder Heterogenität ihrer Gruppen unecht und farbschwach bleiben. Ein gelbes Diamidotetramethylauramin ist daher stärker basisch als ein blaues Oxazon oder rothes Eurhodol. Tetramethyldiamidobenzophenon ist ziemlich hoch constituirt, aber hat nur schwaches Chromophor und saure Tendenz widerstrebende Gruppen; es ist nur wenig gefärbt und färbt substantiv sehr schwach, aber tannirte Baumwolle schön gelb. Monamidotriphenylmethan hat starkes Chromophor, ist aber sehr einfach constituirt. Es haftet ganz entsprechend substantiv fast gar nicht an der Faser; dieselbe muss erst durch Tannin stärker gesäuert werden.

Also nur dann, wenn Vergrösserung des Mol.-Vol. die Nuance verdunkelt (was bei Sulfogruppen nicht der Fall ist),

und wenn dabei gleichzeitig durch die Vermehrung der Gruppen nicht eine Abschwächung des chemischen Charakters erfolgt (wie es im Amidooxyazobenzol der Fall ist), geht Vergrösserung des Mol.-Vol. mit Zunahme der Echtheit einher.

Verstärkung des chemischen Charakters geht meist mit Verstärkung der Nuance und Zunahme der Echtheit einher mit Ausnahme bei den Sulfofarbstoffen.

Verstärkung der Nuance und der Echtheit geht nicht immer mit Zunahme des chemischen Charakters einher, wie Sulfofarbstoffe und das Beispiel des Amidooxyazobenzols zeigen.

Nach obigem ist es verständlich, wieso offenes Rosanilin (Triamidotriphenylmethan) und ringförmiges Pyronin und Rosamin (Diamidodiphenyl- und Triphenylkörper), ferner ringförmiges Eurhodin (Diamidodiphenylazin) und Safranin (Diamidotriphenylazin) gleichmässig roth gefärbt sein können. Während aber entsprechenderweise alkylirte Rosaniline ebenso wie alkylirte Eurhodine und Safranine gleichmässig violett sind, sind ebenso alkylirte Pyronine und Rosamine aber nur etwas dunkler roth wie die nicht alkylirten Körper. Ebenso sind alkylirte Auramine nur dunkler gelb wie die einfachen Diamidodiphenylamine u. s. f.

Wir hätten also:

	einfach:	alkylirt:
A. Offene Farbkörper:		
Diamidoauramin	gelb	dunkelgelb
Diamidotriphenylmethan	hellgrün	dunkelgrün
Triamidotriphenylmethan	roth	violett
Diamidodiphenylamin	blaugrün	grün
(Dioxybenzophenon	hellgelbe Lacke)	
B. Ringförmige Farbkörper:		
Acridin	orange	roth
Pyronin, Rosamin	hellroth	dunkelroth
Eurhodin, Safranin	roth	violett
Oxazin	blau	dunkelblau
(Dioxyxanthon	dunkelgelbe Lacke)	

Es ist nach Vorangehendem klar, dass ein an Gruppenzahl sehr complexer und hoch constituirter Farbkörper einer Klasse doch in Folge der relativ geringen Farbbildung seitens des

Chromophors schliesslich absolut heller nuancirt sein kann, wie ein relativ einfach constituirter Körper mit farbkräftigerem Chromophor einer anderen Klasse. Z. B. Tetramethyldiamidoauramin ist dunkelgelb, Diamidodiphenylamin aber grünblau.

Wie also der Grad der chemischen Echtheit resultirte aus dem Coeffect zwischen der Art der (auxochromen) Gruppen und der chemischen Tendenz des Chromophors, so ist die Nuance ein Ausfluss aus der Zahl der Gruppen und der farbbildenden Intensität und Kraft des Chromophors. Die stärksten basischen Chromophore liefern im Grossen und Ganzen zugleich mit der nöthigen Anzahl basischer Gruppen die dunkelsten und stärksten Farbbasen (aber die rothen Eurhodine sind doch heller als die blauen, sauerstoffführenden Oxazine) und ebenso liefern die sauersten Chromophore mit der nöthigen Zahl saurer Gruppen ziemlich die dunkelst färbenden und stärksten Farbsäuren (Salze und Lacke der Alizarine).

Schliesslich können dunklere Farbstoffe ohne Aenderung der Gruppenzahl auch durch einfache Substitution von gewissen Elementen und Atomen innerhalb der Gruppen durch andere gebildet werden. Wenn [illegible] den Pyroninen und Oxazinen der ringbildende Sauerstoff des Chromophors durch Schwefel sub- [illegible] Einfluss. [illegible] Wasserstoff [illegible] Farbstoffe [illegible] basischen Farbstoffe [illegible] Tetramethyl- [illegible] Tetraethyl- [illegible] blaustichiger [illegible] gewisse

sonstige im Chromogen vorhandene Elemente. Innerhalb dieser determinirten Grenze wird sie durch den Hinzutritt und die Zahl chemisch differenter (NH_2-, NO_2- etc.) oder auch indifferenter (CH_3-, C_6H_5-) Gruppen in quantitativer oder qualitativer Weise modificirt. Ohne jeden Einfluss auf die Nuance ist die saure salzbildende Sulfogruppe.

Resumiren wir kurz, so hätten wir Folgendes:

Was den chemischen Charakter der Farbstoffe anbetrifft, so haben wir von dem Einfluss der chromophoren Gruppe ausführlich gesprochen. Die salzbildenden NO_2-, NO- und HSO_3-Gruppen verwandeln den Farbstoff résp. das Chromogen essentiell ohne Weiteres in einen sauren, die COOH-Gruppe nur erst in genügender Anzahl, mag das Chromophor auch noch so sehr basisch inclinirt sein und noch so viel basische Gruppen zugegen sein. Von ihnen kann eigentlich nur die NO_2-Gruppe ohne Weiteres ein Chromogen in einen Farbstoff verwandeln, ja sie ist sopar bei den einfachen Nitrokörpern selbst chromophore Gruppe. Alle übrigen salzbildenden Gruppen können nur den fertigen Farbstoff modificiren. Dass der Farbstoff aber zu einem solchen fertig wird, d. h. aus dem Chromogen ein Farbstoff wird, das verdankt er den auxochromen Gruppen der sauren Hydroxyl- und der basischen Amidogruppe. Erst wenn diese zu einem Chromogen hinzutreten, wird derselbe zum Farbstoff. Während die Amidogruppe dem entstehenden Farbstoff bäsische Eigenschaften verleiht, giebt ihm die Oxygruppe saure Eigenschaften; je nachdem die chemische Energie des Chromophors oder der Seitengruppe überwiegt, wird der definitive chemische Charakter des Farbstoffes beschaffen sein. Derselbe ist also schwach ausgesprochen, einmal wenn nur wenige und in ihrer Natur widerstreitende Auxochrome vorhanden sind, oder die Auxochrome in ihrer Natur der chemischen Tendenz des Chromophors widerstreiten. Es scheint, dass die basischen Chromophore eine stärkere Tendenz zur Farbbasenbildung haben als die sauren zur Farbsäurenbildung; ausserdem ist die auxochrome Amidogruppe relativ stärker basisch als die Oxygruppe sauer ist. Die Amidoderivate der basischen

Chromophore sind also starke (auch kräftig gefärbte) Farbbasen, während die Oxyderivate der sauren Chromophore substantiv nur schwach färbend (viel weniger gesäuert) sind als Sulfo- und Nitrokörper.

Die Nuance. Die am einfachsten constituirten Farbstoffe sind mehr oder weniger gelblich, sei es rein blassgelb, röthlichgelb oder grünlich gelb. Durch Mehreinführung und Häufung von Gruppen, soweit nicht die Sulfogruppe in Frage kommt, verdunkelt sich die Nuance der Farbstoffe. Es hängt indess von der farbbildenden Potenz des Chromophors ab, ob durch Vermehrung der auxochromen und salzbildenden Gruppen bezw. Einführung der indifferenteren Alkyle und Phenyle der Farbstoff nur quantitativ an Intensität innerhalb der präformirten Nuance dunkler wird (Picrinsäure — Aurantia: einfachstes Auramin — Tetramethylauramin), oder ob ein Farbenumschlag in einen anderen Ton und eine Verdunkelung in qualitativer Hinsicht statthat (Malachitgrün — Rosanilin: Rosanilin — Methylviolett).

Während daher Monamidotriphenylmethan ebenso schwach gelblich ist wie Monamidoauramin, Monamidoacridin, Monamidoazobenzol (Anilingelb), bildet Diamidotriphenylmethan (Carbinolbase des einfachsten Malachitgrün) sogar violette Salze. Diamidoauramin aber, sowie Diamidoacridin und Diamidoazobenzol (Chrysoidin) sind mehr oder minder gelb geblieben.

Während ferner aus dem gelben Auramin nach Methylirung dunkel gelbe, nach Phenylirung bräunliche Farbkörper entstehen, bildet Diamidotriphenylmethan nach Methylirung grüne Farbsalze, Phenylenblau wird zu Bindscheidlers Grün, das rothe Rosanilin durch Phenylirung zu Anilinblau, durch Methylirung zu Methylviolett; ferner Eurhodin und Safranin zu Neutralviolett und Amethyst, deren rothviolette Nuance um so blaustichiger wird, je mehr Alkyle eingeführt werden. Lauth's Violett wird zu Methylenblau, während Pyronin auch nach der Methylirung roth bleibt. Es sind also gleich[illegible] constituirte Farbstoffe verschiedener Klassen keineswegs gleic[illegible] nuancirt und umgekehrt haben natürlich gleich nuancirte Far[illegible] körper verschiedener Klassen keineswegs auch gleiche Const[illegible]

tution und Gruppenzahl (Amethyst — Methylviolett; Bindscheidlers Grün — Malachitgrün; Fuchsin — Pyronin; Tetramethylauramin — Anilingelb). Von dem fast farblosen Gelb nimmt also die Scala der Nuance dem Verlauf des Spectrum entsprechend beiderseitig zu, entweder zu gelb-blau (grün) oder gelb-roth (orange). Von Roth geht sie über Purpur und violett zu blau über.



Von zwei Farbstoffen einer Klasse ist also der gruppenreichere, soweit es sich natürlich nicht um die Sulfogruppe handelt, meist der dunklere, nicht immer ist aber der dunklere auch stets der gruppenreichere. Jodeosin ist z. B. bläulicher als Bromeosin, Methylgrün bläulicher als Äthylgrün, desgleichen Malachitgrün als Smaragdgrün.

Die Echtheit. Wir haben der Echtheit als einer praktisch wichtigen Eigenschaft der Farbstoffe bereits verschiedentlich Erwähnung gethan. Specielles über dieselbe, soweit sie in der histologischen Praxis als Grundlage für gewisse Differenzirungen und Beizungen in Frage kommt, werden wir noch in den Capiteln III, IV und V erfahren. Hier wollen wir nur noch kurz bei der Frage verweilen, inwieweit und in welchem Grade sie mit der Constitution der Farbstoffe im Zusammenhang steht.

Unter Echtheit verstehen wir die innige Vereinigung eines Farbstoffs mit seinem Substrat. Ein echter Farbstoff pflegt nun zwar überhaupt echte Färbungen im Gegensatz zu anderen zu liefern, wenigstens in der industriellen Technologie, wo nur eine bestimmte Gespinnstfaserart in Betracht kommt; in der Histologie kann man aber eigentlich nur von Echtheit in Bezug auf ein bestimmtes Substrat sprechen. Es sei dieses Substrat

von mittelstarker Acidität (Basophilie), so ist klar, dass von zwei basischen Farbstoffen derjenige im Grossen und Ganzen die echtere Färbung liefern wird, der der stärker basische ist, d. h. mehr basische Amidogruppen besitzt. Ein Farbstoff ist also hiernach um so echter, je reicher derselbe an chemischen salzbildenden Gruppen ist. Nur wenn das Substrat ausserordentlich stark gesäuert ist, würden auch schwach basische Farbstoffe echte Färbungen liefern; für gewöhnlich aber muss mässig stark basophile Materie für zu schwach basische Farbstoffe gegerbt werden, ganz ebenso als wenn der Farbstoff genügend stark basisch, die Materie aber zu schwach gesäuert, abasophil ist. Derselbe basische Farbstoff färbt von zwei Substraten das stärker basophile echter.

Die durch basische Amidogruppen verstärkte Imidogruppe verankert sich dann mit den entsprechenden sauren Gruppen des Gewebes zu einer innigen chemischen salzartigen Verbindung, die, wenn die sauren Gruppen des Gewebes stark genug sind, auch bei Zufügung von chemischen Entfärbungsmitteln, wie Säuren, nicht gesprengt wird. Dies ist die chemische Echtheit. Die Echtheit einer chemischen Verbindung beruht also darauf, dass die aus Gewebssäure und Farbbase gebildete salzartige Verbindung durch chemische Agentien (Säuren) schwer oder gar nicht zersetzlich ist. Eine chemisch echte Färbung mit bsischen Farbstoffen ist säureecht (saure Farbstoffe färben stets säureecht, sie müssen aber seifenecht sein). Es wird nun eine chemisch unechte Färbung durch Säuren dadurch vernichtet, dass die Säure in der salzartigen Verbindung der Färbung die Gewebssäure substituirt und mit der in Freiheit gesetzten Gewebsbase ein physikalisch leicht lösliches Salz bildet, welches nun leicht extrahirt und ausgewaschen werden kann. Auch die chemische Entfärbung sucht also Wasserlöslichkeit zu erzielen. Es können aber auch Ueberschüsse der angewandten Säuren die Färbung auf chemischem Wege durch Bildung unbeständiger mehrsäuriger, farbschwacher Salze vernichten.

Chemisch echt sind demnach, ganz allgemein gesagt, Farbstoffe, die reich an chemischen salzbildenden, in ihrer Natur einheitlichen Gruppen sind, deren Charakter die im Chromophor liegende Tendenz verstärkt. Demnach sind Monamido-

azine wegen zu geringer Zahl von Gruppen, Amidooxyazobenzole wegen der Rivalität ihrer Gruppen, Indophenole, Oxazine, Eurhodole, Indone, Amidoanthrachinone wegen des Gegensatzes zwischen dem Charakter der Gruppen und den Intentionen der Chromophore chemisch unechte Farbstoffe.

Im Gegensatz dazu ist physikalisch echt eine Färbung, die einfachen physikalischen Extrahentien Widerstand leistet. Ihre höheren Grade sind die Glycerin-, Alkohol- und Acetonechtheit. Physikalisch am unechtesten sind Färbungen, die schon durch Wasser leicht ausgewaschen werden, wo also Wasser schon die salzartige Verbindung der Gewebsfaser mit der Farbbase leicht zersetzt. Physikalisch unecht sind also alle leicht diffusibeln Farbsalze. Da solche oft durch den Einfluss chemischer Entfärbungsmittel, wie Säuren, entstehen, nämlich dann, wenn dieselben nicht, wie etwa unterchlorige Säure, Kal. permanganicum etc. durch Bildung mehrsäuriger Salze, durch Oxydation etc. bleichend und zerstörend auf die Färbung einwirken — besonders sind die Salzfarben (Benzidinsulfosäuren) in diesem Sinne säureempfindlich —, sondern dann, wenn sie mit der vom Gewebe aufgenommenen freien Farbbase, welche ja relativ schwer wasserlöslich ist, leicht lösliche Salze bilden, — so hat man hier den Fall, wo die Gesetze der chemischen und physikalischen Echtheit interferiren. Auch die lackartigen Verbindungen sind, da sowohl wasserunlöslich, wie durch Säuren schwer zersetzlich, sowohl physikalisch wie chemisch echter als die substantiven Färbungen. Im Uebrigen sind auch die sauren Sulfofarbstoffe leicht diffusibel und wasserlöslich und ihre Färbungen daher physikalisch unecht, sowie die Farblalze, deren färbendes Princip ein einfachst constituirter an chemisch wirksamen Auxochromen armer Farbstoff ist.

Echtheit ist also nicht nur eine Function des ausgesprochenen einheitlichen und einseitigen chemischen Charakters, sondern sie ist weiter auch der Ausdruck des negativen physikalischen Diffusionsvermögens. Ein Farbstoff ist um so echter, je weniger er diffundirt, je weniger wasserlöslich er ist. Seine Färbungen sind dann auch viel specificirter, intensiver und auf gewisse Gewebstheile beschränkter, sein Vermögen mit Beizen Lacke zu bilden nimmt zu, während bei unechten Farb-

stoffen in Folge der grösseren Diffusibilität mehr die Extensität der Färbung zunimmt. Da die chemisch wirksame OH- und COOH-Gruppe die Wasserlöslichkeit herabsetzt (und das Lackbildungsvermögen erhöht), so steigern sie ebenfalls sowohl in chemisch wie physikalischer Beziehung die Echtheit ihrer Farbstoffe, während die saure Sulfogruppe bloss die physikalische Echtheit herabsetzt.

Im Uebrigen aber ist die physikalische Echtheit nicht sowohl von der Art als vielmehr der Zahl der Gruppen abhängig, d. h. der Grösse des Mol.-Vol. und der Form der Constitution. Gross moleculare Farbstoffe diffundiren eben schwerer als solche mit nur kleinem Molekül. Mittelweitporige Materie wird also von Farbstoffen grösseren Mol.-Vol. physikalisch echter gefärbt als von kleinmolecularen.

Ist nun die betreffende Materie weitporig und hat der Farbstoff entsprechend grosses Mol.-Vol., ist also schwer diffusibel, so ist es klar, dass seine Färbung physikalisch echt sein wird; ebenso aber wird die Färbung echt sein, wenn die Materie engporig ist und der Farbstoff kleines Mol.-Vol. hat. Ist aber die Materie weitporig und der Farbstoff leicht diffundirend, oder die Materie engporig und der Farbstoff von zu grossem Mol.-Vol., so wird er im ersten Fall leicht wieder herausdiffundiren und auch im zweiten Fall überhaupt nur locker und oberflächlich anhaften.

Ferner hat sich herausgestellt, dass besonders die ringförmig constituirten Farbkörper solche echten Färbungen im Gegensatz zu den offenen liefern, wobei erstere gar nicht einmal grösseres Mol.-Vol. zu haben brauchen; deshalb sahen wir auch oben, dass nicht nur dunklere Farbstoffe echter als helle sind, sondern auch gleichmässig nuancirte Farbstoffe nicht von der gleichen Echtheit sind; z. B. ist das Oxazin (Capriblau) echter und zwar säureechter als das Indamin (Phenylenblau, Bindscheidlers Grün), was eben seinen Grund in der Ringbildung durch den elektronegativen Sauerstoff hat, Pyronin (Diamidofarbstoff) als Fuchsin (Triamidofarbstoff). Desgleichen liefern die ringförmigen Oxyanthrachinone und Oxyxanthone physikalisch und chemisch echtere Lacke als die offenen Aurine und Oxybenzophenone, zumal erstere überhaupt obligate, letztere nur facultative

Beizenfarben sind. Von den ringförmigen Chromophoren haben wir ferner schon früher gehört, dass einige stärker basisch inclinirt sind, andere etwas mehr zur Farbsäurebildung neigen, so dass also von zwei formell gleich constituirten und physikalisch gleich echten Färbungen in chemischer Hinsicht die eine von der anderen differiren kann (Pyronin, Eurhodin).

Was das Verhalten der physikalischen zur chemischen Echtheit betrifft, so geht dieselbe Hand in Hand bei den Nitrofarbstoffen, Amidofarbstoffen und wohl auch bei den Phenolen und Carbonsäuren, steht dagegen in gegensätzlichen Beziehungen bei den Sulfofarbstoffen und wohl auch den Phenylen- und Alkylen. Das sechsfach nitrirte Aurantia ist physikalisch und chemisch echter als die dreifach nitrirte Picrinsäure, desgl. Chrysoidin physikalisch und chemisch echter als Anilingelb; dagegen ist eine Disulfosäure chemisch echter, aber physikalisch unechter als eine Monosulfosäure, ebenso wie ein sulfurirter Farbstoff zwar säureechter aber waschunechter färbt als der nicht sulfurirte aus dem er hervorgegangen; und umgekehrt ist ein Triphenylrosanilin physikalisch echter aber keineswegs chemisch echter als Monophenylrosanilin.

Physikalische und chemische Echtheit steigen also mit einander nur dann, wenn die zunehmenden Gruppen chemisch wirksam und salzbildend sind, mit Ausnahme der Sulfogruppe, und sich nicht paralysiren. In allen anderen Fällen steigt die physikalische Echtheit, die chemische aber nicht oder nimmt sogar ab. Mit anderen Worten: Wenn die chemische Echtheit zunimmt, steigt, mit Ausnahme bei den Sulfofarben, auch die physikalische Echtheit. Nimmt aber die physikalische Echtheit zu, steigt noch lange nicht immer die chemische.

Es ist also S-Fuchsin in seinen Färbungen physikalisch unechter (waschunecht) aber chemisch echter (säurecht, man färbt sogar im sauren Bade) als Fuchsin.

Rosamin ist, da ringförmig, weniger diffundirend, also physikalisch echter und, da die Ringbildung durch elektronegativen Schwefel stattfindet, auch säureechter als Fuchsin.

Rhodamin, als Carbonsäure des vorigen, ist noch echter in physikalischer und chemischer Hinsicht.

Rosaminsulfosäure und Rhodaminsulfosäure sind ent-

sprechend chemisch echter, aber physikalisch unechter als die Grundfarben.

Im Uebrigen gilt Folgendes: Ist die Materie weitporig und der betreffende Farbstoff von grossem Mol.-Vol., so wird er durch physikalische Extrahentien schwer zu entfernen sein. Dabei ist es irrelevant, ob der Farbstoff stark oder schwach ausgesprochen chemische Eigenschaften hat. Hat die Materie stark basophile Eigenschaften und ist der Farbstoff stark basisch, so wird die Verbindung durch Säuren schwer zu lockern sein; wohl aber kann er unter Umständen, wenn sein Mol.-Vol. zu klein war, schon durch Wasser ausgewaschen werden (Kernfärbung mit Methylgrün).

Beziehungen zwischen chemischen Charakter, Echtheit und Nuance. Wir haben oben auseinandergesetzt, dass mit Zunahme der Gruppen und Vergrösserung des Mol.-Vol. ein Farbstoff dunkler und zugleich auch in irgend einer Beziehung echter wird. d. h. ausgesprochener in Farbstoffnatur oder Farbstoffcharakter. Bei den basischen Amido- und sauren Nitrofarben gehen chemische und physikalische Echtheit parallel. Umgekehrt sind die einfach constituirten, klein-molekularen gelblichen Farbstoffe von schwacher Farbstoffnatur, schwach ausgesprochenem Charakter, sowohl sehr leicht diffusibel als auch chemisch sehr unecht.

Wir haben ferner bei den Sulfofarbstoffen gesehen, dass hier mit Zunahme der Acidität die Nuance unverändert bleibt und die physikalische Echtheit abnimmt; wir haben am Amidooxyazobenzol und Indophenolblau relativ dunkle aber unechte Farbstoffe kennen gelernt, da der chemische Charakter trotz der dunklen Nuance wenig ausgeprägt und gefestigt war; wir haben gesehen, dass das basische Methylviolett dunkler, gruppenreicher, aber keineswegs basischer als das basische Fuchsin ist, da der Zuwachs des Mol.-Vol. hier auf Kosten indifferenter Gruppen geschah. Wir sahen, dass saures Azoblau saurer und dunkler als Benzopurpurin ist, ohne dass die Gruppenzahl grösser wäre, desgleichen schwach basisches braunes Benzoyl- oder Acetylauramin die gleiche Gruppenzahl hat als stark basisches gelbes Auramin, blaurothes Jodeosin wie gelbrothes Bromeosin, Capriblau wie rothes Pyronin, und dass Fuchsin mit

drei Amidogruppen in gewisser Beziehung unechter ist als ebenfalls rothes Eurhodin und Safranin mit stärker basischen Chromophoren, Pyronin und Rosamin mit nur zwei Amidogruppen aber ringförmiger Constitution.

Chemischer Charakter und Nuance. Nur bei den Amido- und Nitrokörpern und wohl auch Carbonsäuren nimmt die Nuance mit dem Charakter der Basicität oder Acidität zu, bei den Sulfofarben bleibt die Nuance bei Zunahme der Acidität unverändert. Auch sonst ist nicht überall von zwei basischen oder sauren Farbkörpern der stärkere auch der dunklere, zumal nicht, wenn sie verschiedenen Klassen angehören. Indophenolblau ist schwächer basisch als Auramin, rothes Fuchsin und Eurhodin ist stärker basisch als gleich rothes Pyronin; umgekehrt ist Methylviolett dunkler, aber keineswegs basischer als Fuchsin.

Zwischen chemischem Charakter und Nuance eines Farbstoffs bestehen also nur ganz äusserliche Beziehungen. Wenn ein Farbstoff an Zahl seiner auxochromen oder salzbildenden Gruppen zunimmt und diese Gruppen dabei einheitlich in der Art bleiben und nicht rivalisiren, so wird der Farbstoff basischer oder saurer und zugleich dunkler. Rivalisiren die Gruppen (Oxyamidoazobenzol im Gegensatz zu Amidoazobenzol), so wird er dunkler, aber nicht chemisch prononcirter. Sind es die Sulfogruppen, die zunehmen, so wird er saurer, aber nicht dunkler. Gelbes basisches Auramin wird durch Einfügen saurer Gruppen (Phenyl-, Acetylauramin) dunkler. Auch sonst kann ein Farbstoff dunkler werden, ohne dass die chemischen Gruppen zunehmen; hier erfolgt die Zunahme der Nuance dann durch die indifferenten Alkyle etc.

Chemischer Charakter und Echtheit. Bei Amido-, Nitro- und Carbonfarben nimmt die Echtheit mit der Steigung der chemischen Eigenschaften zu, bei den Sulfofarben dagegen ab. In ersterem Fall handelt es sich um physikalische und chemische Echtheit, in letzterem bloss um physikalische Echtheit. Amidooxyazobenzol ist ferner physikalisch echter, chemisch unechter als Amidoazobenzol (Anilingelb), physikalisch gleich echt, aber schwächer basisch als Diamidoazobenzol (Chrysoidin); Methylviolett ist ebenso physikalisch aber keineswegs

chemisch echter als Fuchsin; desgleichen Hexamethylviolett im Gegensatz zu Monomethylviolett.

Nuance und Echtheit. Die leicht diffusiblen Farbsalze färben diffus und unecht, die schwer diffundirenden echt. Erstere sind hell, in ihrer Nuance wenig ausgesprochen, gelblich, letztere dunkel; erstere sind einfach constituirt, letztere haben höheres Mol. Vol., complexere Constitution. Dort, wo mit Zunahme des Vol. die Nuance zunimmt, würde also auch die physikalische Echtheit zunehmen. Hieraus folgt, dass die Sulfofarben insofern nicht hierher gehören, als bei ihnen mit Vermehrung der Sulfogruppe die Nuance nicht dunkler wird. In der That nimmt die physikalische Echtheit mit Vermehrung der Sulfogruppe sogar ab; dagegen nimmt auch bei ihnen die physikalische Echtheit mit der Nuance und Gruppenzahl überhaupt zu. Es sind ferner rothe Rosanilinsalze physikalisch und chemisch echter als grüne Malachitgrünsalze, Aurantia ist physikalisch und chemisch echter als Picrinsäure; Methylviolett ist dagegen nur physikalisch echter als Rosanilin, Hexamethylviolett echter als Monomethylviolett, Amethyst echter als Safranin, Tetramethylauramin als Chysoidin, Wasserblau als S-Fuchsin.

Nicht immer aber ist bloss der dunklere Körper der echtere. Es braucht der echtere Körper keineswegs dunkler zu sein, ja kann sogar heller sein. S-Fuchsin und Rodamin sind (für schwach basophile Wolle) chemisch echter als gleichnuancirtes Fuchsin und Rhodamin; umgekehrt färben Eurhodin und Capriblau basophile Materie chemisch echter als Eurhodol und Resorufin. Capriblau und Pyronin färben ihrerseits säureechter als offenes Phenylenblau und Fuchsin. Basisches Capriblau färbt keineswegs die Substanzen, die auch Eurhodin färbt, echter, weil es dunkler ist; im Gegentheil müsste letzteres eher chemisch echter färben, weil es sauerstoffärmer, also basischer wie ersteres ist. (Dagegen scheint Capriblau echter wie Pyronin zu sein.) Ebenso ist Indophenolblau dunkler, aber chemisch unechter als etwa Chysoidin basophilen Substanzen gegenüber, und rothes Rosanilin ist echter (Triamidotriphenylmethan) als blaues Phenylenblau (Diamidodiphenylamin).

Ferner färbt sich weitporige Materie mit schwach basischem

Indophenolblau oder Resorufin physikalisch echter als mit gelbem stark basischem Phosphin oder Vesuvin, ja sogar mit saurem Wasserblau physikalisch echter als mit basischem Auramin, dagegen mit stark saurem Aurantia unechter als mit schwach basischem Resorufin oder Eurhodol. Weitporige Materie würde also von Sudan und Oxyamidoazobenzol physikalisch echter gefärbt werden als von Anilingelb, basophile Materie aber von Chrysoidin chemisch echter als von Amidoazobenzol und Anilingelb. Methylenblau und Resorufin würden weitporige Materie physikalisch gleich echt, aber, weil ringförmig, echter als Phenylenblau, weil dunkler, echter als Vesuvin färben; basophile Materie würde aber Methylenblau chemisch echter färben als Resorufin, ferner säureechter als Phenylenblau und gleich echt wie Vesuvin.

Aus Vorstehendem würde sich dann etwa mit einem gewissen Grade von Bestimmtheit folgern lassen, dass die chemische Echtheit mit der Verstärkung des chemischen Charakters wächst und umgekekehrt, während mit der Verdunkelung der Nuance die physikalische Echtheit zunimmt, aber nicht umgekehrt mit jeder Zunahme der physikalischen Echtheit auch eine Verdunkelung der Nuance einhergehen muss (ringförmiges Molecularblau), sondern dies nur der Fall ist, wenn die Verdunkelung auf Vergrösserung des Mol. Vol. beruht.

---

§ 9. Zur Theorie der Phenylmethane.

Wir wollen jetzt noch zum Schluss die im Voranstehenden einzeln explicirten Thatsachen an einem Beispiel im Zusammenhang erläutern, und zwar wollen wir bei den am besten theoretisch erforschten Phenylmethanen, welche somit die Grundlage für die Kenntniss aller übrigen Anilinfarben bieten, besonders ihre speciellen Abhängigkeitsverhältnisse in Nuance und chemischem Charakter von ihrer Constitution betrachten.

Bei den Triphenylmethanen bezeichnet man die Triamidotriphenylmethane als Rosaniline, die Trioxytriphenylmethane als Aurine. Bei den basischen Phenylmethanen, speciell den Rosanilinen, unterscheidet man wie bei allen basischen Farbstoffen (Thiazinen, Oxazinen etc.) die farblose Leucobase, das Leucanilin (Leucomethylenblau, Leucoauramin etc.) von der Carbinolbase, dem eigentlichen Rosanilin (Methylenblau etc.), aus welcher erstere durch Reduction entsteht. Die käuflichen Farbsalze sind die meist salzsauren Salze der Carbinolbasen. Die Leucobasen sind nicht befähigt mit Säuren Farbstoffe zu geben, sondern nur die Rosanilin- und

von mittelstarker Acidität (Basophilie), so ist klar, dass von zwei basischen Farbstoffen derjenige im Grossen und Ganzen die echtere Färbung liefern wird, der der stärker basische ist, d. h. mehr basische Amidogruppen besitzt. Ein Farbstoff ist also hiernach um so echter, je reicher derselbe an chemischen salzbildenden Gruppen ist. Nur wenn das Substrat ausserordentlich stark gesäuert ist, würden auch schwach basische Farbstoffe echte Färbungen liefern; für gewöhnlich aber muss mässig stark basophile Materie für zu schwach basische Farbstoffe gegerbt werden, ganz ebenso als wenn der Farbstoff genügend stark basisch, die Materie aber zu schwach gesäuert, abasophil ist. Derselbe basische Farbstoff färbt von zwei Substraten das stärker basophile echter.

Die durch basische Amidogruppen verstärkte Imidogruppe verankert sich dann mit den entsprechenden sauren Gruppen des Gewebes zu einer innigen chemischen salzartigen Verbindung, die, wenn die sauren Gruppen des Gewebes stark genug sind, auch bei Zufügung von chemischen Entfärbungsmitteln, wie Säuren, nicht gesprengt wird. Dies ist die chemische Echtheit. Die Echtheit einer chemischen Verbindung beruht also darauf, dass die aus Gewebssäure und Farbbase gebildete salzartige Verbindung durch chemische Agentien (Säuren) schwer oder gar nicht zersetzlich ist. Eine chemisch echte Färbung mit bsischen Farbstoffen ist säureecht (saure Farbstoffe färben stets säureecht, sie müssen aber seifenecht sein). Es wird nun eine chemisch unechte Färbung durch Säuren dadurch vernichtet, dass die Säure in der salzartigen Verbindung der Färbung die Gewebssäure substituirt und mit der in Freiheit gesetzten Gewebsbase ein physikalisch leicht lösliches Salz bildet, welches nun leicht extrahirt und ausgewaschen werden kann. Auch die chemische Entfärbung sucht also Wasserlöslichkeit zu erzielen. Es können aber auch Ueberschüsse der angewandten Säuren die Färbung auf chemischem Wege durch Bildung unbeständiger mehrsäuriger, farbschwacher Salze vernichten.

Chemisch echt sind demnach, ganz allgemein gesagt, Farbstoffe, die reich an chemischen salzbildenden, in ihrer Natur einheitlichen Gruppen sind, deren Charakter die im Chromophor liegende Tendenz verstärkt. Demnach sind Monamido-

azine wegen zu geringer Zahl von Gruppen, Amidooxyazobenzole wegen der Rivalität ihrer Gruppen, Indophenole, Oxazine, Eurhodole, Indone, Amidoanthrachinone wegen des Gegensatzes zwischen dem Charakter der Gruppen und den Intentionen der Chromophore chemisch unechte Farbstoffe.

Im Gegensatz dazu ist physikalisch echt eine Färbung, die einfachen physikalischen Extrahentien Widerstand leistet. Ihre höheren Grade sind die Glycerin-, Alkohol- und Acetonechtheit. Physikalisch am unechtesten sind Färbungen, die schon durch Wasser leicht ausgewaschen werden, wo also Wasser schon die salzartige Verbindung der Gewebsfaser mit der Farbbase leicht zersetzt. Physikalisch unecht sind also alle leicht diffusibeln Farbsalze. Da solche oft durch den Einfluss chemischer Entfärbungsmittel, wie Säuren, entstehen, nämlich dann, wenn dieselben nicht, wie etwa unterchlorige Säure, Kal. permanganicum etc. durch Bildung mehrsäuriger Salze, durch Oxydation etc. bleichend und zerstörend auf die Färbung einwirken — besonders sind die Salzfarben (Benzidinsulfosäuren) in diesem Sinne säureempfindlich —, sondern dann, wenn sie mit der vom Gewebe aufgenommenen freien Farbbase, welche ja relativ schwer wasserlöslich ist, leicht lösliche Salze bilden, — so hat man hier den Fall, wo die Gesetze der chemischen und physikalischen Echtheit interferiren. Auch die lackartigen Verbindungen sind, da sowohl wasserunlöslich, wie durch Säuren schwer zersetzlich, sowohl physikalisch wie chemisch echter als die substantiven Färbungen. Im Uebrigen sind auch die sauren Sulfofarbstoffe leicht diffusibel und wasserlöslich und ihre Färbungen daher physikalisch unecht, sowie die Farblalze, deren färbendes Princip ein einfachst constituirter an chemisch wirksamen Auxochromen armer Farbstoff ist.

Echtheit ist also nicht nur eine Function des ausgesprochenen einheitlichen und einseitigen chemischen Charakters, sondern sie ist weiter auch der Ausdruck des negativen physikalischen Diffusionsvermögens. Ein Farbstoff ist um so echter, je weniger er diffundirt, je weniger wasserlöslich er ist. Seine Färbungen sind dann auch viel specificirter, intensiver und auf gewisse Gewebstheile beschränkter, sein Vermögen mit Beizen Lacke zu bilden nimmt zu, während bei unechten Farb-

nun das violette alkylirte Methylviolett durch Erhitzen mit Halogenalkyl (Chlormethyl, Jodaethyl) zum grünen Methylgrün wird, wird das violette nicht alkylirte Diamidotriphenylmethan durch Erhitzen mit Chlormethyl zum grünen Malachitgrün.

Setzt man im Triamidorosanilin an die Stelle einer Amidogruppe eine Hydroxylgruppe, so findet zwar auch eine Abnahme der Basicität aber keine wesentliche Aenderung der Nuance statt, es entsteht nicht grünes, sondern rothes basisches Monoxydiamidotriphenylmethan: ja man kann alle 3 Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzen, ohne dass die Nuance verloren geht. Es entstehen hierbei saure Farbstoffe, die rothen Aurine und Rosolsäuren. Eliminirt man im Rosanilin eine Amidogruppe und substituirt die zwei anderen durch Hydroxyle, oder substituirt man im Malachitgrün die beiden Amidogruppen durch Hydroxyle, so entsteht saures (grünes?) Dioxytriphenylmethan oder Benzaurin. Es ist saurer als Malachitgrün aber schwächer sauer als Aurin. Fehlen im Rosanilin 2 Amidogruppen, so entsteht das Paramonamidotriphenylmethan, dessen Salze zwar matt rothorange sind aber von so schwachem Färbvermögen und so schwachem basischem Charakter, dass sie substantiv weder Seide noch Wolle, sondern nur adjectiv tannirte Baumwolle zu färben im Stande sind. Beim isomeren Metamonamidotriphenylmethan fehlt der Farbstoffcharakter überhaupt vollständig, seine Salze sind farblos. Das Monoxytriphenylmethan ist natürlich erst recht kein Farbstoff, da auch hier nur ein Auxochrom vorhanden ist, die schwach saure Oxygruppe einem Chromogen aber viel schwächere Farbstoffeigenschaften verleiht als die basische Amidogruppe.

Eliminirt man sämmtliche 3 Amidogruppen im Rosanilin, so bleibt. wie gesagt, der Farbstoffcharakter nur erhalten, wenn man sie durch saure auxochrome Hydroxyle substituirt. Er geht verloren, wenn man andere Gruppen einführt, sie etwa alle drei acetylirt oder alle drei in Chinolingruppen umwandelt. Der Farbstoffcharakter des Rosanilins hängt also sowohl von der Anzahl wie auch der Stellung der Amidogruppen ab.

Dem grünen offenen Malachitgrün entspricht als ringförmiges Diamidotriphenylmethan rothes Rosamin.

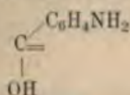
Die Malachitgrüncarbonsäure, das grüne Chromgrün, ist als Diamidofarbstoff basisch und facultativ beizenfärbend, desgleichen das entsprechende ringförmig rothe Rhodamin als Rosamincarbonsäure. Dagegen sind das offene aber ungefärbte und nicht färbende Phenolphtaleïn als Benzaurincarbonsäure und das ringförmige schwach gelbe Fluoresceïn, die dem Malachitgrün und Rhodamin entsprechenden aber nicht alkylirten Oxycarbonkörper von saurem Charakter.

Die basischen Rosaniline kommen fast alle als salzsaure, seltener als essigsaure oder Chlorzinkdoppelsalze in den Handel. Mit Ausnahme de grünen zeigen sie alle das Phänomen der Oberflächenfarben, d.h. sie zeige im festen Zustand in dickerer Schicht eine Farbe, welche zur Eigenfarb ihrer Lösung complementär ist (Fuchsin ist in Lösung roth, in compact

Form grün). Sie sind meist in Wasser, alle aber in Alkohol löslich. Weil sie durch Wasser zum Theil dissociirt werden, und manche mit Kalk unlösliche Verbindungen geben, so löst man sie zweckmässig in mit Essigsäure leicht angesäuertem destillirten Wasser auf. Diese Lösungen werden durch Ueberschüsse von Alkalien, Säuren oder durch Reductionsmittel entfärbt. Hierbei entstehen je nach dem angewandten Reagens die Carbinolbasen, Leukobasen oder mehrsäurige Salze. Da beim Färben im Gegensatz zu den Baumwollfarbsalzen bloss die Farbbasen aufgenommen werden, so ist es gleichgültig, welches lösliche Salz (natürlich kein gerb- oder pikrinsaures) zur Anwendung gelangt, ebenso wie es für die Nuance gleich ist, welche saure Baumwollbeize (Tannin, Türkischrothöl) für diese basischen Farbstoffe bei adjectiver Färbung verwendet wird. (Anders also als bei den „polygenetischen" sauren Alizarinfarben, die je nach der Art der basischen Beize verschieden nuancirte Lacke liefern.) Salzsaures und essigsaures Rosanilin liefert daher die gleiche „anilinrothe" Farbnuance.

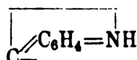
Wir erwähnten schon, dass man selbstverständlich auch mit den farblosen freien Carbinolbasen färben kann, dass dieselben indessen schwerer löslich als die Farbsalze sind und weniger leuchtende Färbungen liefern. Beim Färbeakt mit Farbsalzen findet eine Dissociation des Farbsalzes statt seitens der Gewebssäure, welche die Farbbase (Carbinol) frei macht und an sich reisst. Indem sich das farblose Carbinol mit einer Säure (Essigsäure, Salzsäure, Gewebssäure) zu einem gefärbten Salz verbindet, wird ein Hydroxyl und ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe frei, d. h. ein Molekül Wasser abgespalten. Mit anderen Worten, behandelt man die Carbinolbase mit einem Molekül Säure, so findet unter Austritt von 1 Mol. Wasser zunächst die Bildung eines einsäurigen Salzes statt. Durch weitere Einwirkung entstehen die zwei- und dreisäurigen Salze. Je mehr das Rosanilin Säure aufnimmt, desto mehr nähert sich das entstehende Salz der Farblosigkeit und desto geringer ist seine Beständigkeit. Von praktischem Werth sind also nur die einsäurigen Salze, die eigentlichen Farbstoffe, obwohl auch diese mit der Zeit durch Wasser z. Th. etwas dissociirt werden. Allein das Paramonamidotriphenylmethancarbinol kann nicht durch Wasserabspaltung in ein färbendes Anhydrosalz übergeführt werden. Es scheint, dass die Carbinolbasen also einfache Hydroxyl- und Amidoderivate sind, während die eigentlichen Farbstoffe eine den Chinonen analoge Form annehmen.

Die Phenylmethanfarbstoffe enthalten demnach stets ein elektronegatives Sauerstoff- oder positives Stickstoffatom, welches sich in einem Benzolkern in Parastellung zu dem daran geketteten Methankohlenstoff befindet. Während also in den Carbinolen die Gruppe



vorhanden ist, wird beim Uebergang in den Farbstoff unter Wasserbildung

das Hydroxyl und ein Wasserstoff der Amidogruppe entfernt. Hierbei muss nun eine Bindung, zwischen der entsehenden Imidgruppe deren Stickstoff fünfwerthig wird, und dem Methankohlenstoff angenommen werden, entsprechend dem Schema

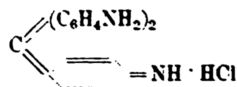


Diese Bindung entspricht der Sauerstoffbindung im Chinon. Da nun alle hierher gehörigen Farbstoffe namentlich mit den Chinonimidfarbstoffen viel Verwandtschaft zeigen, so sind auch die Rosanilinfarbstoffe der Schreibweise der Chinone, welche eine achtwerthige Benzoldihydrirung voraussetzt, anzupassen. Dem Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe kommt daher das Schema



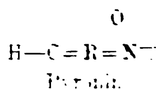
zu, wobei X= eine Imidgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet.

Wie bei den Ketonimiden (Auramine) muss das im Chromophor enthaltene Imid gleichzeitig als salzbildende Gruppe angesehen werden, die die Vereinigung mit der Faser vermittelt, da ja die ungefärbte Carbinolbase die Faser ebenso färbt, wie das Farbsalz. Die Faser spielt also der Imidgruppe gegenüber die Rolle einer Säure. In der rationellen Schreibweise käme also dem basischen Rosanilinsalz die Formel



zu, d. h. es enthält das Chromophor[1] =C=R=NH nebst zwei auxochromen Amidogruppen, welche den schwachen Basencharakter der Imidgruppe verstärken (R = Chinonring). Wie die Imidgruppe also bei der Fixation auf der Faser die vermittelnde Gruppe spielt, so lagert sich auch an sie bei Bildung der einsäurigen rothgefärbten Salze der Säurerest an. Letzteres geht schon aus der Thatsache hervor, dass das freie Rosanilin mit der rothen Farbe dieser Salze anfärbt, während die durch Absättigen der Amidogruppen entstehenden Salze gelb gefärbt sind, d. h. eine auffällige Verminderung des Farbstoffcharakters bedingen und durch Wasser sogleich

[1] Das Chromophor des ringförmigen Tetramethyl-Pyronin würde (s. S. 86 unter Tetramethylmalachitgrün) entsprechend zu schreiben sein:

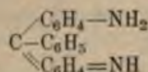


zerlegt werden (es entstehen wieder rothe einsäurige Salze). Der Uebergang der Carbinolbasen in die Farbstoffe ist meist ein allmählicher und man kann häufig zunächst die Bildung farbloser Salze der Carbinole constatiren. Z. B. löst sich die Base des Malachitgrün fast farblos in verdünnter Essigsäure und erst bei längerem Stehen oder Erwärmen tritt Farbstoffbildung ein.

Die basischen Triphenylmethanfarbstoffe bilden Sulfosäuren, die im freien Zustand oder in Form ihrer sauren Salze die Nuance der ursprünglich basischen Farbstoffe aufweisen. Ihre neutralen Alkalisalze aber sind ebenso wie die mehrsäurigen Salze der Carbinolbasen ungefärbt, scheinen mithin Carbinolverbindungen zu sein.

Bei den einzelnen Triphenylmethanfarbstoffen ist man nun ferner geneigt, noch folgendes anzunehmen.

Die einfachste, nicht alkylirte Carbinolbase des Malachitgrüns bildet bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, dessen Leucobase[1]) die Constitution besitzt



durch Erhitzen mit Jodmethyl geht er in Malachitgrün über. Ebenso entsteht Methylgrün durch Behandeln von Methylviolett (Hexamethylpararosanilin) mit Chlormethyl oder Jodmethyl.
wie das Methylgrün.

Die Carbinolbase des Tetramethylmalachitgrüns bildet mit Säure (HCl) unter Wasserabspaltung grüngefärbte Salze. Da hier die beiden allein vorhandenen Amidgruppen keinen freien Wasserstoff mehr enthalten, da selbiger doch durch die vier Methyle ersetzt ist, so muss man annehmen, dass der Wasserstoff des Säuremoleküls austritt und die entstehenden Salze dann den quartären Ammoniumbasen analog constatirt und zu schreiben $C{=}{-}C_6H_4 = N(CH_3)_2 = Cl$ sind. Zu solchen Farbammoniaken gehören ferner auch Methylgrün, Methylenblau, Amethyst, Pyronin, deren einige als Chlorzinkdoppelsalze in den Handel kommen.

Bei Säuregrün-S tritt die Sulfogruppe nicht in die Alkylradicale des Malachitgrün, sondern den Benzylrest ein, der überhaupt sehr leicht angreifbar ist.

Methylviolett. Nur die einsäurigen Salze sind violett, die zweisäurigen grün, die dreisäurigen schwach gelb, fast farblos. Es ist bekannt, dass durch einen Ueberschuss von Mineralsäure die Lösung des Violetts erst blau wird, später wird sie grün und bei stärkerem Zusatz von Säure schmutzig gelb. Im einsäurigen Salz steht das Säureradikal am chromophoren Imidostickstoff, der im Hexamethylviolett quartär gebunden sein

---

1) Entsprechend würde die Formel für die Leucobase des einfachsten Rosamin auch nur eine Amidogruppe neben der Imidogruppe besitzen.

muss. Solche Verbindungen sind nur dann violett gefärbt, wenn sie ausser dieser Ammoniumgruppe zwei weitere basische Stickstoffatome in Parastellung zum Methankohlenstoff enthalten. Wäre nun derselbe entfernt, acetylirt, oder an Säure gebunden, so geht die violette Färbung in grün (Malachitgrün, Diamidotriphenylmethan) über. Dasselbe geschieht, wenn der Stickstoff in einen Chinolinring eingeführt wird.

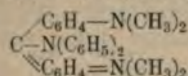
Methylgrün. Entsteht aus Methylviolett. Auch hier ist die grüne Farbe durch Absättigung eines der drei Stickstoffatome des Methylviolett bedingt, so entsteht ein gleichfalls grün gefärbtes Salz, welches aber durch Behandeln mit Wasser unter Säureabspaltung in die violette Verbindung übergeht. Am Methylgrün ist die Absättigung durch Chlormethyl bewirkt und das gebildete Salz ist nach Art der quartären Ammoniumverbindungen beständig. Die Spaltung findet oft bei stazkem Erhitzen statt, z. B. kann man so Methylgrün auf der Faser durch Erhitzen nachweisen, wobei dann das Grün eine Umwandlung in Violett erleidet. Im Malachitgrün ist diese Stickstoffgruppe überhaupt nicht vorhanden; die Absättigung der basischen Eigenschaften scheint demnach mit einer gänzlichen Entfernung dieser Gruppe gleichbedeutend zu sein. Methylgrün wird in Lösung durch überschüssige Säure gelb gefärbt.

Fuchsin-S. Meist eine Disulfosäure; dieselbe ist intensiv roth gefärbt und wird nicht wie das basische Fuchsin durch Säureüberschuss gelb und entfärbt. Die Färbungen auf Wolle, die man sogar im sauren Bade vornimmt, sind also zwar wasserunechter aber säureechter als die des Fuchsin. Die neutralen Salze, welche die Säure mit Alkali und anderen Metallen-bildet, sind farblos, die sauren Salze roth gefärbt; beide in Wasser leicht löslich. Aus der Färbung der Säure, sowie aus der Farblosigkeit der Salze lässt sich der Schluss ziehen, dass in der freien Säure zwischen der Sulfogruppe und Amidoverbindung eine Art von Salzbildung statthat und dass die farblosen Salze analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe enthalten.

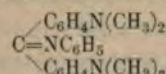
Alkaliblau. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich. Die Salze sind farblos, aber in Wasser leicht löslich. Man färbt deshalb auch in der alkalischen farblosen Mutterlauge, zumal das Salz abweichend von anderen Sulfosäuren, sich auch aus alkalischer Lösung auf den animalischen Fasern fixirt. Indem man nachher mit Säure avivirt, macht man die blaue Sulfosäure frei.

Eigenartig und dem Verständniss manche Schwierigkeit bietend scheinen die Verhältnisse bei den den Triphenylmethanen sonst nahestehenden Diphenylmethanen. Vom Auramin ist schon erwähnt, dass, wenn man statt der Amidogruppe einen anderen Amidorest eintreten lässt, die Nuance des entstehenden Farbstoffes von der Basicität dieses Restes abhängt; bei stark basischen bleibt sie gelb; bei Abnahme der Basicität geht sie durch orange zu roth über. Führt man einen Säurerest ein, so erhält man einen violett-braunen Farbstoff. Wäre das Auramin ein Triamidodi-

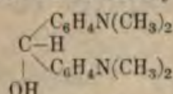
phenylmethan, so wäre es ein Malachitgrün, bei dem die eine Phenylgruppe durch eine dritte Amidogruppe ersetzt ist. Zu den Triamidotriphenylmethanen gehört denn auch wohl sicher ein Farbstoff der Constitution



Dagegen spricht das Phenylauramin mit der Formel

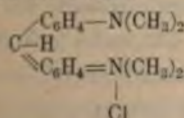


dafür, dass das Auramin als Imid des Tetramethyldiamidobenzophenon aufgefasst werden muss, bei dem der Sauerstoff der Ketongruppe durch die basische Imidgruppe ersetzt ist, wodurch der Farbstoffcharakter stärker wird. Diese Imidgruppe hat salzbildende Eigenschaft. Im Gegensatz zum Tetramethyldiamidobenzhydrol liegt beim Auramin keine chinonförmige Ringbildung in der chromophoren Gruppe vor, wie der Mangel der Base an Constitutionswasser beweist, ausserdem ist die Nuance der Auramine, wie bei allen einfachsten Farbstoffen, gelb, bei den Benzhydrolen jedoch, analog den Triphenylmethanen, blau. Das Benzhydrol hat daher die Formel



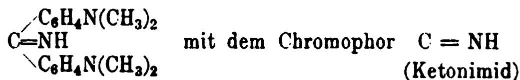
welche der Carbinolformel entspricht. Es bildet mit Säuren kräftig gefärbte (blaue) Salze, wie die Carbinole der Rosaniline, die aber durch Säureüberschuss rasch entfärbt werden. Entsprechend färbt es Seide schön blau und liefert auch auf tannirter Baumwolle blaue Färbungen. Aber auch diese adjectiven Färbungen werden schon durch schwache Säuren oder Alkalien vernichtet. Dagegen erzeugt das Tetramethyldiamidobenzophenon ähnlich wie das Auramin, (welches ja nur imidirtes Benzophenon ist) substantiv wie adjectiv nur gelbliche Färbungen; beim Auramin sind sie etwas stärker, da hier der Farbstoffcharakter durch die Imidgruppe an Stelle des Ketonsauerstoffs verstärkt ist.

Wahrscheinlich existirt das Benzhydrol in seinen gefärbten Salzen, ebenso wie das Carbinol in seinen Salzen, als Anhydrid, d. h. es verbindet sich mit Säuren zu Salzen unter Wasseraustritt, so dass dem Benzhydrolchlorid die Formel

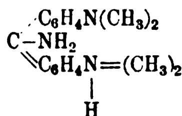


mit dem Chromophor C=⟨ ⟩=NH
(Chinonimid)

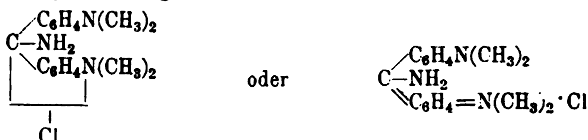
zukommt. Wie somit das Benzhydrol in seinen Salzen im Gegensatz zur freien Auraminbase chinoide Ringbildung zeigt, so muss auch eine Ringbildung angenommen werden bei den blauen Salzen, welche das Leukauramin mit Essigsäure bildet. Während also Auramin die Formel



hätte, müsste den blauen Salzen des Leukauramin die Formel



zu Grunde liegen. Das gelbe salzsaure Auramin hätte aber die Formel



Capitel II.

Allgemeines Verhalten der Anilinfarben zu den Gespinnstfasern und ihre technologische Verwerthung. Nutzanwendung auf die Histologie.

§ 1. Eintheilung und Nomenklatur der Farbstoffe.

Die Farbstoffe existiren im Handel in Form von Farbsalzen. Man unterscheidet basische und saure Farbstoffe, je nachdem das färbende Princip in dem Salz eine Farbbase oder eine Farbsäure ist; mit anderen Worten: in einem basischen Farbstoffe ist eine Farbbase (etwa Rosanilin) mit einer nicht färbenden Säure (Essig- oder Salzsäure) verbunden, während in den sauren Farbstoffen eine Farbsäure (etwa Pikrinsäure) mit einem nicht färbenden Alkali (Ammoniak) zu einem Salze verbunden ist. Der basische Farbstoff Fuchsin (salzsaures Rosanilin) verhält sich zu dem sauren Säurefuchsin (Rosanilinsulfosaures Natron) etwa wie Chromacetat zu chromsaurem Kali (Kaliumchromat). Da es sich nun also bei den sogenannten basischen und sauren Farbstoffen in gewissem Sinne um wenn schon nicht völlig abgesättigte (s. S. 83) und neutrale Salze handelt, so ist es klar, dass allenfalls die Farbbasen und Farbsäuren verschiedene elektronegative und elektropositive Charaktere haben werden, nicht aber die basischen und sauren Farbstoffe. Diese reagiren beide neutral, resp. amphoter. Bei der Färbung werden allerdings vom Gewebe meist nur die freien Farbbasen und

Farbsäuren, nicht das Farbsalz aufgenommen, doch werden diese erst bei der Färbung durch den Färbeakt frei, existiren als solche für gewöhnlich nicht im Handel und werden technisch auch nicht benutzt, da sie wenig farbenprächtig und im Wasser schwer löslich sind. Die Lösungen der käuflichen basischen (einsäurigen) Farbsalze werden daher durch concentrirte Salzlösungen leicht ausgefällt. Im Uebrigen sind die basischen Farbstoffe alkohollöslich und geben in wässriger Lösung mit Kalk sowie mit Picrinsäure und Gerbsäure Niederschläge. Von den sogenannten und eigentlichen neutralen Farbstoffen werden wir noch weiter unten zu sprechen haben. Hier soll nur darauf hingewiesen sein, dass das vielgenannte Neutralroth ein basischer Farbstoff ist und seinen Namen daher führt, dass die „neutrale" orangeröthliche Farbnuance durch Säuren himbeerroth, durch Alkalien gelb wird.

Es ist nun eine generelle Eigenthümlichkeit der basischen Farbstoffe, dass sie im Grossen und Ganzen Zellkerne, speciell das Nucleïn, der sauren, dass sie das Zellplasma färben. Man bezeichnete deshalb schlechtweg auch die basischen Farbstoffe als Kernfarben, die sauren als Plasmafarben und umgekehrt das Nucleïn als basophil, das Plasma als oxyphil. Wie es ausser dem Nucleïn noch weitere basophile Substanzen (Mastzellenkörner, Lymphocytenleiter etc.) giebt, so existiren ausser dem Plastin des Zellleibes auch weitere oxyphile Substanzen, z. B. die α-Granulationen. Auch im Kern giebt es oxyphile Theile wie das Caryolinin, ferner die Centrosomen, verschiedene Nucleolen etc. Alle diese fasst man unter dem Namen der oxychromatischen Kernsubstanzen (Oxychromatin) zusammen und setzt sie in Gegensatz zum Nucleïn oder Basichromatin der Kerne.

Nun ist es zwar nachgewiesen, dass es im wesentlichen die Nucleïnsäure des Kernes ist, welche sich mit der Base der basischen Farbstoffe verbindet; andererseits ist es aber nachgewiesen, dass lebende, nicht abgestorbene Kerne ebenso wie in voller Lebensfrische fixirte Kerne alkalisch reagiren. Umgekehrt steht es fest, dass z. B. das Lymphocytenplasma sich basophil verhält, trotzdem aber, wie die Prüfung mit Jodeosin beweist, nicht sauer, sondern alkalisch reagirt.

Ein weiterer Gesichtspunkt, der in der Nomenclatur Remedur

verlangt, ist folgender. Es giebt zwar ein essigsaures Rosanilin, welches einen basischen Farbstoff, eine Abart des Fuchsins darstellt. Es ist aber unstatthaft, von essigsaurem Vesuvin oder essigsaurem Methylgrün zu sprechen, wie man jene angesäuerten Farblösungen zu bezeichnen beliebt, bei denen zu der Lösung der Farbsalze Essigsäure hinzugefügt ist. Das Gleiche gilt für das sogenannte schwefelsaure Methylenblau der Gabbet'schen Tuberkelbacillenfärbung, sowie für das basische Methylenblau Löffler's.

Wir betonten soeben, dass sich in der Histologie die basischen Farbstoffe im Grossen und Ganzen karyophil, die sauren Farbstoffe plasmophil verhalten. Wir werden in späteren Capiteln noch die Einzelheiten dieser Affinität der Farbstoffe zu den Geweben genauer zu betrachten, sowie die Ursache dieses Verhaltens näher zu beleuchten haben. Vorläufig aber wollen wir uns einmal bloss mit dem Verhalten der Farbstoffe zu den Gespinnsten vertraut machen, weil sich auch hier Gesetzmässigkeiten finden und wichtige Ausblicke auf die etwa analogen Verhältnisse bei den histologischen Substraten gewinnen lassen dürften.

---

§ 2. Allgemeines Verhalten der Farbstoffe zu den Gespinnstfasern.

Je nach ihrem basischen oder sauren Character verhalten sich nämlich auch die Farbstoffe zu den verschiedenen Gespinnstfasern verschieden. Hier unterscheidet man (abgesehen von Leder und Jute) einmal die animalischen Fasern der Wolle und Seide und ferner die vegetabilischen der Baumwolle. Im Grossen und Ganzen färben sowohl basische wie saure Farbstoffe die animalischen Gewebe direct oder, wie man zu sagen pflegt, substantiv, da sie zu ihnen eine natürliche mehr oder minder starke chemische Verwandtschaft besitzen. Gegenüber der Baumwolle aber verhalten sich die verschiedenen Farbstoffe in hohem Grade verschieden, wovon wir gleich weiter noch zu sprechen haben werden. Man kann sagen, dass sich den basischen Farbstoffen gegenüber das Chromatin der Kerne etwa wie Seide verhält, während die oxyphilen und plasmatischen Bestandtheile der Zelle sich sauren Farbstoffen gegenüber ungefähr wie Wolle verhalten dürften.

Während man Wolle und Seide mit basischen Farben direct ohne jeden Zusatz färben kann, pflegt man, wenn man sie mit sauren Farbstoffen färben will, letzteren gewöhnlich Säure oder saure Salze zuzufügen; man färbt „im sauren Bade" (Schwefelsäure + Glaubersalz [Alaun oder Zinkvitriol] oder statt dessen auch sogleich saures schwefelsaures Natron). Die entstehende Färbung ist „säureecht". Ueber Princip und Motiv dieser Procedur werden wir in Capitel III und IV Näheres erfahren. Bekannt ist, dass man der Biondi-Heidenhain'schen Dreifarbenmischung, damit das darin enthaltene S-Fuchsin leuchtender zur Geltung kommt, gewöhnlich Essigsäure zuzufügen pflegt.

Je nach der Constitution der Farbstoffe, d. h. nach der Art ihrer salzbildenden haptophoren Gruppen, die eben mit den basischen Gruppen des Gewebes die chemische Verbindung vermitteln, unterscheidet man unter den sauren Farbstoffen die Oxyfarben (Phenolfarbstoffe), Carbonsäuren, Sulfosäuren und Nitrofarben.

Im Grossen und Ganzen verhalten sich diese den Fasern der Wolle gegenüber technologisch gleich, im besonderen aber haben letztere beiden Klassen die stärkere Affinität zu dieser Faserart.

Was nun die Färbung der Baumwolle anbetrifft, so hat dieselbe im Ganzen genommen keine natürliche präformirte Verwandtschaft zu den Theerfarben. Die wenigen Anilinfarben, zu denen sie eine gewisse Verwandtschaft manifestirt, werden als Baumwollfarben zusammengefasst. Diese haben meist sauren Charakter. Nur eine geringe Anzahl gehören zu den basischen Farbstoffen, wie Methylenblau, Safranin, Bismarckbraun, Akridinroth, Baseler Blau, Cölestinblau, Rhodamin-S und Thioflavin-T.

Die sauren Baumwollfarbstoffe sind meist Natronsalze von Sulfosäuren des diazotirten Benzidins, des Primulins, des Oxystilbens. Wie die basischen Farbstoffe färben sie natürlich ihrem Character gemäss auch Wolle und Seide, vor allem aber sind sie im Stande, Baumwolle direct substantiv ohne Beize und zwar dann am besten im alkalischen Bade oder unter Zusatz neutraler Salze (Glaubersalz) „seifenecht" (aber säureunecht) zu färben. Diese sogenannten „Salzfarben" werden im

Gegensatz zu den anderen Farbstoffen nicht als Farbsäuren, sondern als Salze selbst von den Fasern aufgenommen. Auch dann, wenn sie Wolle und Seide färben sollen, fixirt man sie im alkalischen Salz- oder Seifenbade; im Uebrigen verhalten sie sich histologisch ihrem sauren Character gemäss wie alle sauren Farbstoffe, als Plasmafarbstoffe; indessen scheinen sie auch hier sehr säureunecht. Diese Säureunechtheit ist eine doppelte. Einmal werden ihre Färbungen durch Säureeinwirkung leicht in der Nuance beeinträchtigt; die Farbe wird schmutzig oder metachromatisch verändert, oder sogar bis zur Farblosigkeit zersetzt; oder sie wird entfernt, ausgewaschen. Um Baumwolle säureecht zu färben, muss man sie mit basischen Farbstoffen adjectiv behandeln, wovon gleich weiter unten die Rede sein soll. Die übrigen sauren Farbstoffe, am wenigsten die Sulfosäuren und Nitrokörper, haben alle keine Verwandtschaft zur Baumwolle und selbst wenn sie mit Beizen Lacke bilden, thun sie das eigentlich meist besser auf Wolle als auf Baumwolle.

Wir hörten also soeben, dass die Baumwollfarben auch Wolle und Seide substantiv zu färben im Stande sind. Umgekehrt kann man nun auch Baumwolle nicht blos mit den wenigen Baumwollfarben tingiren, sondern auch die übrigen Woll- und Seidenfarben sauren und basischen Charakters sind hierzu mehr oder minder gut brauchbar, mit Ausnahme der Sulfo- und Nitrogruppen. Dann aber muss der Baumwolle die ihr fehlende Affinität zu ihnen erst künstlich ertheilt werden. Sie wird zu diesem Zweck mit verschiedenen Mitteln präparirt oder gebeizt, bezw. die Farbstoffe werden mittels dieser Beizung auf der Faser fixirt. Um Baumwolle mit basischen Farbstoffen zu färben, muss man dieselbe vorher mit Tannin und Brechweinstein beizen. Tannin fixirt sich mit Leichtigkeit auf der Baumwollfaser; es hat zu dieser natürliche Affinität wie eine Baumwollfarbe. Andererseits bilden die basischen Farbstoffe mit Tannin sehr innige, schwer lösliche Verbindungen. Man bezeichnet die basischen Farbstoffe deshalb auch als „Tanninfarben“.

Will man saure Wollfarben zur Baumwollfärbung verwenden, so muss man ebenfalls beizen. Dann aber verwendet man die Oxyde der Schwermetalle, Metallsalze wie Alaun, Chromacetat etc. Ausgeschlossen sind, wie gesagt, die Nitrofarbstoffe und Farbsulfo-

säuren, welche jeglicher Beizung unzugänglich sind. Nur die Oxyfarben und Carbonsäuren (Rosolsäure, Phtaleïne, Alizarine etc.) kommen in Betracht.

Nach ihrer Verwandtschaft zu den Gespinnstfasern und ihrer technologischen Anwendung kann man also die künstlichen Farbstoffe in folgende Gruppen theilen:

1. Basische Farbstoffe. Färben Seide und Wolle substantiv Baumwolle nach Tanninbeizung (Tanninfarben).

2. Saure Nitro- und Sulfofarbstoffe. Färben Wolle und Seide substantiv im sauren Bade. Sind jeglicher Beizung unzugänglich.

3. Saure Hydroxyl- und Carboxylfarbstoffe (Phenol-Carbonfarben). Ein Theil derselben, wie die Aurine, Phtaleïne, die Oxysulfosäuren und Nitrocarbonsäuren, färben Wolle und Seide substantiv im sauren Bade, Baumwolle mit Metallsalzen adjectiv (facultative Beizenfarben). (s. S. 50.) Ein anderer Theil wie die Alizarine, Hämatoxyline, Galleïne färben keine Faser substantiv, sondern alle drei Fasern nur adjectiv mit Metallbeize (obligate Beizenfarben).

4. Substantive Baumwollfarben, theils basischer, theils saurer Natur. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle desgleichen im alkalischen Bade. Sofern sie Oxy- oder Carboxylgruppen besitzen, sind sie auch der facultativen Beizung mittelst Metallsalzen zugänglich. Sofern sie basischer Natur sind, können sie auch mit Tannin fixirt werden.

In der histologischen Technik wird von der Beizung fast täglich ausgiebigster Gebrauch gemacht, indem man doch Hämatoxylin, den universellsten Kernfarbstoff, welcher im Grossen und Ganzen wie ein saurer Phenolfarbstoff zusammengesetzt ist, in Verbindung mit Alaun oder auch Eisen-, Chrom- und Kupfersalzen benutzt. Neuerdings sind auch die Alizarine versuchsweise (Rawitz) in die histologische Technik eingeführt worden, wo sie ebenfalls nach vorheriger Beizung mit Metallsalzen zur Anwendung gelangen. Auch basische Farbstoffe sind in der histologischen Technik (seitens Rawitz) nach vorheriger Beizung des Präparates mit Tannin und Brechweinstein zur Anwendung gelangt, doch waren die Resultate stellenweise zwar instructiv, aber doch noch nicht allen Anforderungen entsprechend, da die

Gewebe durch das Gerben stark zu leiden scheinen. Wir werden später in den Salzfarben ein Mittel kennen lernen, welches vielleicht geeignet sein dürfte, das Tannin bei dieser Procedur in der histologischen Technik zu ersetzen und diese Methode weiter auszubilden. Man würde dann mit einer sauren Baumwollfarbe im Seifenbade substantiv färben und dann eine basische Tanninfarbe adjectiv folgen zu lassen haben.

Es hat sich nun ergeben, dass durch die adjectiven Färbungen in der Histologie meist eine sogenannte „Inversion“ erzielt wird. Während nämlich Hämatoxylin, Carminsäure, Purpurin, Alizarin ohne weiteren Zusatz sich wie schwache saure Farbstoffe verhalten, d. h., wenn auch schlecht, unecht und fast farblos, da zu diesem Zweck ungeeignet, die oxyphilen Substanzen färben, so werden sie in Verbindung mit den Salzen des Aluminiums und der schweren Metalle zu vorzüglichen Kernfarbstoffen, wie jeder weiss, der Hämalaun oder Alauncarmin angewandt hat. Was das Eisenhämatoxylin anbetrifft, so färbt es noch echter als Alaunhämatoxylin, vielleicht auch noch einige andere Zellbestandtheile mehr wie dieses, aber im Kern selbst im Uebrigen sonst genau dasselbe wie Alaunhämatoxylin. Beide Färbungen sind bloss quantitativ und extensiv verschieden, principiell aber identisch und verhalten sich nicht wie photographisches Positiv und Negativ. Ebenso würden zwei verschiedene, aber doch basische, also nahe verwandte Farbstoffe mit derselben Beize (Tannin) verwandt, höchstens ihren wenig von einander abweichenden speciellen chemischen Eigenschaften entsprechend der Quantität nach verschiedene Dinge tingiren, nicht aber der Qualität nach. Hier liegen eben zwei im Wesen nach gleiche Beizenfärbungen vor. Anders aber liegt die Sache im Verhältniss von substantiver und adjectiver Färbung mittelst desselben sauren oder basischen Farbstoffs.

Während sonst die basischen Farbstoffe substantiv das Nuclein färben, das Plasma dagegen von den sauren substantiv gefärbt wird, färben basische Farbstoffe adjectiv, nach Tanninbrechweinsteinbeize, das Cytoplasma und die übrigen oxyphilen Kernbestandtheile. Während saure Farbstoffe substantiv das Zellplasma färben, färben sie mit Metallbeize (Alaunhämatoxylin)

die Kerne, was sonst nur basische Farbstoffe substativ thun. Während also basische und saure Farbstoffe bei substantiver Färbung gegensätzliches Verhalten erkennen lassen, ebenso basische und saure Farbstoffe bei adjectiver — basische mit Tannin Plasma, saure mit Metallbeizen Kerne —, haben wir bei einem Farbstoff, je nachdem er substantiv oder adjectiv angewandt wird, das Phänomen der sogenannten „Inversion".

(Von der eben erwähnten Inversion ist eine andere Inversion zu trennen. Färbt man zum Beispiel sogenannte Mastzellen mit basischen Anilinfarben, so bleibt der Kern ungefärbt, die Mastkörner nehmen die Farbe auf. Lässt man nun Glycerin einwirken, so extrahirt dasselbe nicht nur die Farbe aus den Körnern, sondern der extrahirte glycerinunechte Farbstoff diffundirt in den Kern hinein. Es entsteht auf diese Weise eine Inversion, ein Umschlag der Färbung. Der Kern erscheint stark gefärbt, das Cytoplasma schwächer und in demselben erblickt man in Folge „negativer" Färbung die Körner als nicht gefärbte, scharf umschriebene weisse Lücken. Es ist dies dasselbe Phänomen, welches man beobachtet, wenn man zum Amphibienblut Wasser oder verdünnte Essigsäure setzt. Das Hämoglobin wird aus dem Stroma der Blutzellen extrahirt und diffundirt in den Kern hinein, womit vielleicht zusammenhängt, dass gewisse Hämatologen zu der Vorstellung gelangen konnten, dass die frühesten Hb-ärmsten Blutzellen ihren Farbstoff nur im Kerne führen.)

Es ist nun zwar für morphologische Studien principiell ziemlich gleich, ob man oxyphile Substanz substantiv mit sauren Farbstoffen oder adjectiv mit basischen färbt, jedoch je nach dem Zwecke, den man verfolgt, wird man in praxi seine Auswahl treffen, da beide Färbungen ihren eigenen speciellen Vorzüge haben. Adjective Färbungen sind nämlich säureechter als substantive; ferner färbt sich nach Massgabe der verschiedenen natürlichen chemischen Affinität nicht Alles adjectiv gleich stark und echt. Während also saure Farbstoffe mehr weniger alle oxyphilen Substanzen gleichmässig und diffus und zwar relativ unecht färben, kann man es durch geschickte Auswahl des Beizmittels, und auch mit Berücksichtigung der Gesammtnatur

der chemischen Eigenschaften dieser sowie derer des Substrates und des Farbstoffs dahin bringen, nur ein bestimmtes oxyphiles Element so echt zu färben, dass es bei der nachfolgenden Differenzirung der Entfärbung widersteht. So werden z. B. durch die adjectiven Tanninfärbungen von Rawitz besonders gewisse feinere Details des Zellplasmas, Centrosomen, Spindeln, Astrosphären etc. isolirt zur Darstellung gebracht. Man kann also sagen, dass sich das Cytoplasma und die übrigen genannten oxyphilen Zellbestandtheile basischen Farbstoffen gegenüber etwa wie Baumwolle verhalten. Umgekehrt geht aus der gewöhnlichen Hämatoxylinfärbung hervor, dass sich die basichromatischen Kernbestandtheile gewissen sauren Farbstoffen gegenüber ähnlich wie Baumwolle verhalten, d. h. keine Verwandtschaft zu den betreffenden Farbstoffen bei directer substantiver Anwendung aufweisen.

Wir hätten also dann folgendes

Schema.

1. Basische Farbstoffe (Tanninfarben).

Wolle	Seide	Baumwolle
	Nucleïn	Plastin
direct	direct	adjectiv nach Tanninbrechweinsteinbeize

2. Saure Farbstoffe (Phenol- und Carbonfarbstoffe).

Wolle	Seide	Baumwolle
Plastin		Nucleïn
direct im sauren Bade	direct im sauren Bade	adjectiv nach Alaun oder Metallsalzbeize

3. Basische Baumwollfarbstoffe (Methylenblau etc.).

Wolle	Seide	Baumwolle
Nucleïn		Plastin
direct	direct	direct

4. Saure Salzfarben.

Wolle	Seide	Baumwolle
	Plastin	Nucleïn
direct im Seifenbade	direct im Seifenbade	direct im Seifenbade

Die sauren Nitro- und Sulfofarbstoffe färben im Wesentlichen substantiv Plasma (Wolle).

Die sauren Hydroxyl- und Carboxylfarbstoffe färben z. Th. substantiv Plasma (Wolle), adjectiv aber auch Kerne (Baumwolle).

Die basischen Farbstoffe färben substantiv Kerne (Seide), adjectiv Plasma (Baumwolle).

Auf das Verhalten der Baumwollfarben könnte man vielleicht die Thatsache beziehen, dass dieselben, soweit sie basischer Natur sind, nicht nur als Kernfarbstoffe fungiren, sondern auch eine ziemlich grosse Verwandtschaft zu manchem Plastin aufweisen. Z. B. färbt Toluidinblau sehr schön auch Protoplasma, Methylenblau, Vesuvin, Chrysoidin, Safranin, Thioflavin und Acridinroth Hämoglobin. Indessen lassen singulare Färbungen mit nur einem Farbstoff bindende Schlüsse auf die chemische Affinität nicht zu. Chemische Momente spielen bei solchen Färbungen sicher auch mit, doch können u. A. sehr wohl die physikalischen Zustandsbedingungen das Ausschlag gebende sein. Dasselbe gilt von dem umgekehrten Fall, dass die zu den Salzfarben gehörigen sauren substantiven Baumwollfarbstoffe (Azoblau und Benzazurin) nicht nur entsprechend ihrem sauren Charakter Cytoplasma, sondern auch die basophilen Kerngerüste substantiv zu färben vermögen. Der Umstand, dass Methylenblau und die übrigen zu ihm gehörigen genannten basischen Farbstoffe Baumwolle direct zu färben im Stande sind, schliesst nun aber natürlich keineswegs aus, dass sie auch durch Beizen (Tannin) auf derselben fixirbar sind. Ebenso färben die sauren Salzfarben Baumwolle direct, viele von ihnen können jedoch sehr wohl auch, wie zum Beispiel Chrysamin, mit Metallbeize auf dieser Faser fixirt werden. Wir hätten also hier bei den Baumwollfarben den Fall, dass ein und derselbe Farbstoff die gleiche Faserart sowohl substantiv als auch adjectiv an-

färbt. Histologisch, wo wir nicht dreierlei, sondern nur zweierlei färbbare Substanz, basophile oder oxyphile haben, verhalten sich auch die Baumwollfarben je nach ihrem Charakter einfach wie basische oder saure Farbstoffe; aber auch hier kommt ihr sowohl substantives wie adjectives Färbevermögen zur Geltung. Indess auch bei den übrigen, nicht zu den Baumwollfarben gehörigen Farbkörpern kennen wir solche, namentlich saure Farbstoffe, die, wenn sie überhaupt mit Beizen fixirbar sind, Seide, vor Allem aber Wolle sowohl substantiv als auch, ebenso wie Baumwolle, adjectiv anzufärben vermögen. Wie wir sehen werden, verspricht gerade dieser Umstand für die histologische Technik einen nicht zu unterschätzenden Vortheil, da derselbe es ermöglicht, von dem Hilfsmittel der Beizung Gebrauch zu machen, ohne dass die gewissermaassen natürliche Election des Farbstoffes verloren geht und ohne dass für die biochemische Deutung unliebsame Inversionen eintreten. Denn während, wie erwähnt, z. B. basisches Fuchsin substantiv die basophile Substanz färbt, nach Beizung aber an die oxyphile Substanz herangeht, ferner von sauren Farbstoffen, etwa die Carminsäure, substantiv als schlechter, das heisst wenig echter und sehr diffuser Plasmafarbstoff wirkt, durch Alaunbeize aber zu einem vorzüglichen Kernfarbstoff wird, ermöglichen solche basischen und sauren Farbstoffe, die ein und dieselbe basophile oder oxyphile Substanz eben sowohl substantiv wie adjectiv (nur verschieden echt) färben, nach Anwendung der geeigneten Beizung nicht nur eine viel echtere, sondern auch circumscriptere und isolirtere Tinction der gewünschten Substanz, als dies vorher ohne Beizung möglich wäre, wozu noch kommt, dass dabei die natürlichen Verhältnisse der Chromatophilie gewahrt bleiben. Von Baumwollfarben erfuhren wir solches schon. Methylenblau färbt hier direct Cytoplasma und Baumwolle, aber auch mit Tanninbeize, und dann noch viel echter. Chrysamin färbt Chromatin und Baumwolle direct, mit Alaun aber ebenfalls und dann echter und weniger diffus. Aber auch von den anderen keine Affinität zur Baumwolle besitzenden Farbstoffen färben gewisse basische Wolle zwar direct, echter aber noch, wenn sie vorher mit Salzen der Metallsäuren (Chromsäure, chromsaures Kali) gebeizt war; ebenso färben auch viele saure Phenol- und Car-

boxylfarbstoffe Wolle zwar direct, aber echter, wenn sie mit Salzen der Schwermetalloxyde (Alaun, Chromalaun) gebeizt war.

Recapituliren wir also, so sehen wir, dass die Baumwollfarben alle 3 Fasern substantiv und direct färben, einige von ihnen können aber auch facultativ adjectiv verwandt werden.

Also:

	Wolle	Seide	Baumwolle
Basische Baumwollfarben	direct	direct	direct oder nach Tanninfixation.
Saure Baumwollfarben	direct (oder nach Metalloxydimprägnation)		direct oder nach Metalloxydimprägnation.

Ebenso fanden wir, dass die übrigen basischen und sauren Farbstoffe Wolle und Seide direct, z. Th. aber auch facultativ adjectiv färbten.

Also:

	Wolle	Seide	Baumwolle
Basische Farbstoffe	direct oder nach Imprägnation mit Metallsäuren		nur adjectiv nach Tanninfixation
Saure Farbstoffe		direct oder nach Metalloxydimprägnation	nur adjectiv nach Metalloxydimprägnation

Die Ursache dieser doppelten Facultas ist darin zu suchen, dass, wie wir in Cap. IV noch näher auszuführen haben werden, die Beizen nicht nur absolut fehlende Affinität secundär schaffen und neu verleihen und so Färbung überhaupt erst essentiell ermöglichen (Tannin der Baumwolle für basische Farbstoffe), sondern — wie die Metalloxydimprägnation auf Wolle für saure Farbstoffe zeigt — primär vorhandene Affinität auch graduell verstärken und so chemisch echtere Färbung als zuvor bei substantiver Färbung erwirken.

Wenn wir nun finden, dass saures Eosin nicht nur bei substantiver Anwendung ein vorzügliches Reagens auf oxyphiles Hämoglobin ist, sondern dieses auch dann ganz besonders gut

und distinct färbt, wenn das Gewebe mit Kal. bichromic. fixirt war, so ist dies vielleicht so zu erklären, dass die Metallsäure nicht die Chromatophilie des Hb verstärkt, was, da letzteres basisch ist, nicht gut möglich sein kann, sondern so, dass es die Acidität der basophilen Kerne erhöht hat. Daraus folgt dann, dass nun der saure Farbstoff, der ja substantiv allein angewandt diffus Plasma und Kerne färbt, nunmehr von der Färbung der letzteren völlig ferngehalten wird und auf das Hb beschränkt bleibt, die Kerne also für saure Farbstoffe durch die Beizung achromatophil geworden sind.

Wir haben bis jetzt immer stillschweigend die histologischen Substrate, wenigstens deren Hauptvertreter, basophile Kerne und oxyphile Plasmen, mit den technologischen Substraten, Wolle, Seide und Baumwolle, in Vergleich gestellt.

Es hat sich herausgestellt, dass (oxyphiles) Plasma für (dunkle) basische Farbstoffe und (basophile) Kerne für (helle) saure Farbstoffe bei substantiver Combinationsfärbung mit Gemischen solcher basischer oder saurer Farbstoffe keine Prädilection besitzen, sich also hierin ähnlich etwa wie Baumwolle verhalten.

Bei singulärer Färbung mit nur einem Farbstoff zeigt sich aber, dass diese Achromatophilie keine absolute ist. Sowohl färben basische Farbstoffe auch substantiv oxyphiles Plasma, wennschon die dunklen nicht besonders echt, als auch saure Farbstoffe basophile Kerne. (Die stark diffundirenden hellen ner bei progressiver Färbung zugleich mit dem Plasma, die dunklen, langsam diffundirenden, färben sie etwas schwer an, haben sie aber gefärbt, so entweichen sie bei regressiver Entfärbung aus ihnen schwerer und später wie aus dem Plasma.) Die Basophilie der Kerne und Abasophilie des Plasma ist also keine absolute (Amphophilie). Ebenso färben, wie wir sahen, basische und saure Farbstoffe sowohl Wolle wie Seide, während Baumwolle von beiden völlig ungefärbt bleibt, also absolut achromatophil ist. Indessen färben basische Farbstoffe Seide, saure Wolle besser. Daher wäre es eigentlich richtiger zu sagen, dass sich Plasmen für basische Farbstoffe nicht wie Baumwolle sondern wie Wolle, Kerne für saure nicht wie Baumwolle sondern wie Seide verhalten. Während daher der Baumwolle durch Gerbsäure für basische, durch Alaun für saure Farbstoffe

eine absolut neue Affinität und Chromatophilie verliehen wird, wird durch Metallsäuren der Wolle für basische Farbstoffe, durch Metalloxyde der Seide für saure Farbstoffe die relativ schwach vorhandene Affinität erhöht; ebenso wird in gleicher Weise durch dieselben Mittel, die schon an und für sich grosse Affinität der Seide für basische Farbstoffe und der Wolle für saure Farbstoffe ganz besonders verstärkt. Es entspricht also im Ganzen die Seide den Kernen, die Wolle den Plasmen, und somit erklärt sich, dass nach Fixation durch Chromsäure Kerne ganz besonders gut mit basischen Farbstoffen (Safranin), nach Fixation durch Sublimat sie so gut mit dem saurem Hämatoxylin in Verbindung mit Alaun färbbar sind. Im ersten Fall wird die an und für sich schon grosse Affinität noch potenzirt, im letzten Fall die zu geringe Affinität verstärkt und auf ein ausreichendes Maass gebracht.

Um festzustellen, ob Wolle und Seide wirklich diametral conträres elektrochemisches Verhalten zeigen, wie man es von Kernen und Plasmen vielleicht zu unrecht annimmt, wie es aber eosinophile und Mastzellenkörner wohl sicher haben dürften, müsste man diese Fasern einzeln in Gemischen basischer und saurer Farbstoffe auf ihr elektives Verhalten prüfen, oder sie zusammen gleichzeitig einmal nur in basische, dann nur in saure Farbstofflösungen tauchen und die Ergebnisse vergleichen. Jedenfalls ist es aber gelungen, in der „amphophilen" Wolle saure und basische Gruppen neben einander nachzuweisen (s. Cap. V), weshalb man ihr chromatophiles Princip als eine Amidosäure (wahrscheinlich Amidocarbonsäure) auffasst. Die amphophile Seidenfaser unterscheidet sich von der Wollfaser dann nur durch stärkere Acidität; d. h. entweder sind in der Wolle die Amidogruppen gegenüber den Carboxylgruppen in grösserer Stärke vorhanden als bei der Seide, oder umgekehrt es sind bei der Seide die Carboxyle in grösserer Anzahl gegenüber den Amidogruppen vorhanden als bei der Wolle.

Basische Farbstoffe färben demnach also direct Kerne, nach Vorbehandlung des Präparats mit Tannin oder Metallsäuren Cytoplasma und Kerne. Der zu geringen Affinität des ersteren wird ein ausreichendes Maass verliehen, die an und für sich schon starke Affinität des letzteren wird noch mehr gesteigert.

Saure Farbstoffe färben entsprechend direct Cytoplasmen, nach Vorbehandlung mit Metalloxydsalzen Kerne und Cytoplasmen.

Wir haben schon erwähnt, aus welchen Gesichtspunkten heraus man von dem Kunstgriff des Beizverfahrens Gebrauch macht, nämlich wenn es sich darum handelt, nicht nur überhaupt eine Färbung von vorher nicht färbbarer Substanz zu erzielen, sondern auch wenn die durch die Beizung erzielte grössere Echtheit der Färbung zu Differenzirungszwecken eine isolirte Färbung ermöglichen soll. Eosin färbt z. B. diffus alles oxyphile Gewebe. Es ist aber ein Farbstoff, der sich auch mittelst Beize auf oxyphiler Substanz befestigen lässt. Durch geeignete Blei- oder Chrombeize könnte man vielleicht allein und speciell das oxyphile Hämoglobin so präpariren, dass nur dieses ganz echt den Farbstoff aufnimmt, das andere oxyphile Gewebe ihn aber weniger stark festhält.

Bekanntlich verhalten sich die Bakterien in ihrer Gesammtheit basophil wie Nucleïn. Statt nun manche derselben, die sich der Färbung gegenüber etwas resistenter verhalten, etwa mit Metallbeize und sauren Farbstoffen, etwa Alaunhämatoxylin, zu färben, was ja principiell auch möglich ist, aber doch für diesen besonderen Fall der Bakterienfärbung sich als nicht für alle Anforderungen der bakteriologischen Wissenschaft ausreichend herausgestellt hat, färbt man lieber ohne Inversion etwa die Tuberkelbacillen mit Carbolfuchsin, die Staphylokokken nach Gram. Statt die Centrosomen und Spindelreste, die ja zu den oxyphilen Substanzen gehören, substantiv mit sauren Farbstoffen zu tingiren, was ebenfalls gelingt, wobei dieselben aber doch einerseits nicht präcis genug hervorgehoben werden, da die sauren Farbstoffe auch diffus andere oxyphile und sogar basophile Substanz anfärben, behandelt man sie wie die Fasern der Baumwolle, d. h. man macht von der Beizung Gebrauch. Hier könnte man sie ebenfalls durch basische Farbstoffe zur Darstellung zu bringen suchen, etwa mit der Tannin-Brechweinsteinmethode von Rawitz. Besser ist es aber ohne Inversion nach M. Heidenhain die oxyphilen Spindeln und Sphären mit dem sauren Hämatoxylin nach vorheriger Eisenalaunbeizung isolirt für sich zu tingiren.

Im einzelnen ist die industrielle Färbetechnik nun aber zu folgenden Erfahrungen gelangt: § 3. Technologisches.

Basische Farbstoffe färben Wolle und Seide direct am besten in stark verdünnter und mässig erwärmter Lösung des Farbstoffes, und zwar in neutralem oder auch in schwach saurem Bade. Die Färbung wird waschechter bei Zusatz von Glaubersalz bezw. Zinkvitriol zum Bade, oder wenn die Wolle vorher mit Alaun gebeizt war. Baumwolle wird ebenfalls in schwach saurem oder neutralem Bade waschecht gefärbt, nachdem sie mit sauren Beizen (Tannin) vorbehandelt war. In der Wollfärberei sind die basischen Farbstoffe durch die sauren Sulfofarbstoffe verdrängt, in der Baumwollfärberei durch die substantiven Baumwollfarben; erstere färben Wolle säureechter als die basischen Farbstoffe, letztere Baumwolle seifenechter. Für Seide sind sie dagegen noch gut verwerthbar.

Die sauren Farbstoffe färben Wolle und Seide in saurem Bade (oder Bade saurer Salze) direct. Die Wollfärbungen sind echter als die Seidenfärbungen; letztere werden oft schon durch Wasser zersetzt. Besonders haben die stark sauren Sulfo- und Nitrofarbstoffe zur Wolle Affinität. Auf Baumwolle lassen sich nur wenige saure Oxy- und Carboxylfarbstoffe mittelst Beizen befestigen (Aluminium-, Zinnsalze), allein die entstehenden Lacke haften nicht fest und werden schon durch Wasser zersetzt.

Die Benzidinfarbstoffe färben Baumwolle direct aus neutralen Bädern, Seifenbädern oder den Bädern alkalischer Salze. Die Färbungen sind säureunecht aber seifenecht. Ist die Nuance des Farbstoffs säureempfindlich, so tränkt man die Faser mit Soda oder einem anderen flüssigen Alkali (Azoblau, Congoroth), ist sie alkaliempfindlich, so spült man die gefärbte Faser in saurer Lösung.

Man färbt also Seide mit basischen Farbstoffen ziemlich säureecht, Wolle mit sauren Sulfofarbstoffen säureecht, Baumwolle mit sauren Benzidinfarbstoffen seifenecht. Will man Baumwolle säureecht färben, so muss man sie mit basischen Farbstoffen nach Tanninfixation färben, oder noch besser und schöner, man färbt erst mit einem sauren Benzidinfarbstoff und färbt dann mit einen basischen Farbstoff hinterher (s. Capitel III).

Die basischen Farbstoffe dienen hauptsächlich zur Seiden-

färbung, wo sie substantiv mässig echt färben, so wie zur Baumwollfärbung, wo sie nach Tanninfixation färben.

Die sauren Farbstoffe färben, besonders die fluorescirenden, Seide sehr schön aber unecht, die Sulfo- und Nitrofarben werden vor allem für das substantive Wollfärben benutzt, die Hydroxyl- und Carboxylfarben für adjective Woll- und Baumwollfärberei.

Die Salzfarben werden hin und her wohl auch für Wolle benutzt, dienen aber meist nur zur substantiven Baumwollfärbung.

Um also Seide zu färben, wendet man substantiv basische und saure Farbstoffe an.

Für Wolle substantiv basische und saure Sulfo- und Nitrofarbstoffe, adjectiv saure Oxy- und Carbonsäurefarbstoffe.

Für Baumwolle substantiv die Salzfarben, adjectiv basische Farbstoffe mit Tannin und saure Oxy- und Carboxylfarbstoffe mit Metallbeize.

---

4. Spe- lles tech- ogisches rhalten ger Farb- stoffe.

Es ermöglicht nun das allgemeine Verhalten der Farbstoffe gegenüber den Gespinnstfasern in gewissem Sinne ihr Verhalten zu den histologischen Färbesubstraten zu erklären. Ebenso könnte man auch einzelne besonders specifische Abweichungen einiger mikroskopisch verwandter Farbstoffe von dem sonstigen typischen histologischen Verhalten der Farbstoffe mit etwaigen Besonderheiten derselben gegenüber den Gespinnstfasern in Parallele setzen.

Solcher Besonderheiten und Ausnahmen, durch die sich manche Farbstoffe in der industriellen Technik auszeichnen, wollen wir nun noch kurz Erwähnung thun, sei es, dass sich daraus nutzbare Winke auch für ihre histologische Verwendung ableiten liessen, sei es, dass sich daraus Erklärungen für etwaige Besonderheiten finden liessen, die sich erfahrungsgemäss auch in ihrer histologischen Anwendung bereits geltend gemacht haben. Versuchen wir also, das histologische Verhalten dieser Farbstoffe mit ihrem Verhalten zu den Gespinnstfasern in Vergleich zu bringen.

Das Malachitgrün ist ein basischer Kernfarbstoff. Derselbe hat aber eine Amidogruppe weniger wie Fuchsin und Methylgrün, ist also saurer als diese beiden; daher ist es begreiflich,

dass Malachitgrün, ganz abgesehen davon, dass es ein grüner, und als solcher einfacher und heller Farbstoff ist, auch sonst das engporige Cytoplasma wegen der Oxyphilie desselben etwas mitfärbt. In der industriellen Färberei verfährt man so, dass man die mit Malachitgrün zu färbende Wolle in Schwefel beizt, indem man sie in eine milchige Mischung von Natriumthiosulfat und Schwefelsäure bringt — oder, da Malachitgrün den sauren Farbstoffen schon nahe steht, man färbt die Wolle direct in leicht mit Schwefelsäure angesäuertem Farbbade. Für Seide setzt man Bastseife zu und behandelt nachher mit Säure, wodurch die Färbung lebhafter, avivirter wird.

Das Methylgrün färbt wie alle basischen Farbstoffe Seide direct, Baumwolle nach Tanninfixation. Will man aber Wolle färben, so muss man das Bad durch Ammoniak alkalisch machen oder die Wolle vorher durch eine angesäuerte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Schwefelmilch imprägniren. In der Histologie ist bekannt, dass Methylgrün von allen basophilen Substanzen nur die durch ihren Nucleïngehalt besonders stark gesäuerten Kerngerüste färbt.

Das Chromgrün ist ein basischer Farbstoff, das salzsaure Salz einer grünen, basische Amidogruppen enthaltenden Farbbase und hat als solcher Kern färbende Eigenschaften. Trotzdem zeigt er auch eine gewisse Verwandtschaft zu oxyphiler Substanz. Auch hier liegt das weniger an der hellen grünen Farbe, denn das in gleicher Weise grüne Methylgrün färbt nie oxyphile Substanz, als an seinem chemischen Verhalten. In der That enthält das Chromgrün im Molekül eine durch Alkali ungesättigte COOH-Gruppe, ohne indessen als eigentlich saurer Farbstoff zu wirken. Bei einem wirklich sauren Carboxylfarbstoff, der womöglich noch anstatt der Amidogruppen Oxygruppen führte, wäre ja der Carbonsäurerest an ein Alkali gebunden. Trotzdem ertheilt diese Carboxylgruppe doch dem seiner sonstigen Constitution nach basischen Chromgrün einige plasmophile Eigenschaften. Es färbt mit anderen gelben und rothen basischen Farbstoffen (Vesuvin, Fuchsin), combinirt auch pseudoeosinophile Granula und sogar das oxyphile Plasma der multinucleären Leukocyten. In der Färbereitechnik wird er nicht wie die anderen basischen Farbstoffe als substantiver Wollfarbstoff,

sondern als Baumwollfarbstoff benutzt, aber nicht zur Färbung von tanningebeizter, sondern von chromgebeizter Baumwolle, also ganz wie die sauren Oxy- und Carbonsäurefarbstoffe.

Das Rhodamin ist seiner Constitution nach ein ebenfalls durch seine Amidogruppen basischer Kernfarbstoff, der ähnlich wie das Chromgrün einen Carbonsäurerest führt und zwar wohl ebenfalls einen freien ungesättigten. Während die freie gelbe ungesättigte Säure des sauren Fluoresceïn, von dem es sich ableitet oder die des Tetrabromfluoresceïn in Lactonform zu schreiben ist, muss das Chlorid des basischen Rhodamin ebenso wie Uranin, das rothe Kalisalz des sauren Fluoresceïn, und Eosin in chinoider Form geschrieben werden. Auch das Rhodamin zeigt ausser zu dem Kernnucleïn auch zu mehreren oxyphilen Substanzen eine gewisse Affinität, was wir hier ebenfalls nicht, auf die helle rothe Farbe zu beziehen haben werden, sondern auf den sauren Carboxylrest. In der Färberei verwendet man entsprechend das Rhodamin einmal wie einen basischen Farbstoff, der Seide direct und Baumwolle adjectiv färbt, dann aber auch wie einen sauren Carboxylfarbstoff, der Baumwolle adjectiv färbt, d. h. man färbt mit ihm Baumwolle nicht nur nach Tanninbeize, sondern auch noch besser, wenn sie vorher mit Türkisch-Rothöl und Thonerdeacetat gebeizt war.

Ein Condensationsproduct und Anhydrid des Rhodamins, das Rhodamin S, ist seiner Constitution nach ebenfalls trotz der gleichen Carboxylgruppe ein basischer Farbstoff, verhält sich aber der Baumwolle gegenüber wie eine Salzfarbe, indem es sie ohne Fixationsmittel substantiv färbt, was, wie wir gesehen haben, von anderen basischen Farbstoffen nur einige wenige, wie Methylenblau, Acridinroth u. s. w., von sauren Carbonfarbstoffen ebenfalls nur wenige Salzfarben, wie Chrysamin, thun. Histologisch angewendet, färbt er ebenso diffus und ebenso wenig haltbar, wie auch alle übrigen basischen und sauren Benzidin-, Thiazol- etc. Salzfarben, da die Präparate die Farbe schon im Wasser wieder leicht abgeben. Dies ist leicht verständlich. Histologisch lassen sich die Gewebe mit Baumwolle nur bei adjectiver Färbung vergleichen, bei substantiver verhalten sie sich dagegen nur wie Wolle oder Seide. Den substantiven Salzfarben gegenüber spielt daher das histologische Substrat entsprechend auch

nur wie allen anderen basischen und sauren Farbstoffen gegenüber die Rolle von Wolle oder Seide. Die substantiven Baumwollfarben haben aber die Eigenschaft, nur Baumwolle relativ echt, Wolle und Seide dagegen ziemlich unecht zu färben, entsprechend ihrem wenig ausgesprochenen chemischen Charakter, bezw. ihrem Schicksal als Salz, nicht als freier Farbstoff von dem Substrat aufgenommen zu werden.

Umgekehrt wie Chromgrün und Rhodamin verhält sich das Wasserblau. Dasselbe ist histologisch verwendet nicht nur ein vorzüglicher Plasmafarbstoff, sondern leistet auch als Kernfärbemittel sehr gute Dienste, obwohl es seiner chemischen Constitution nach ein saurer Farbstoff und zwar das Natronsalz einer Phenylrosanilinpolysulfosäure ist. Es besitzt nämlich wie die meisten dunklen, echteren, schwer diffundirenden und wegen der stark basischen Constitution ihrer Grundstoffe, aus denen sie durch Sulfurirung hervorgegangen, relativ schwach sauren Sulfofarbstoffe (Indulin etc.) eine gewisse physikalische Karyophilie. Dem entspricht auch sein technologisches Verhalten. Als saurer Farbstoff färbt Wasserblau natürlich auch Wolle und Seide, aber nicht nur, wie die übrigen sauren Farbstoffe, direct im schwefelsauren Bade, sondern, ähnlich wie die substantiven sauren Baumwollfarben, besonders gut direct im alkalischen Bade oder nach Boraxbeizung. Dann aber ist es auch, obwohl eine Sulfosäure, ein vorzüglicher Baumwollfarbstoff, zwar kein directer, wie die Benzidinsulfosäuren, aber ein adjectiver. Trotz seiner Natur als saurer Sulfofarbstoff ist nämlich doch der ursprüngliche basische Charakter des wasserunlöslichen Spritblau (Anilinblau), aus dem das Wasserblau durch Sulfurirung entstanden ist, soweit erhalten geblieben, dass es auf Tannin-Brechweinstein gebeizter Baumwolle wie ein gewöhnlicher blauer, nicht sulfurirter basischer Tanninfarbstoff fixirbar ist. Daher führt das Wasserblau auch die Bezeichnung „Baumwollblau“. Ausserdem ist für Baumwolle auch noch eine Fixation mit Alaun und Seife möglich.

Eine wichtige histologische Eigenthümlichkeit, die es mit dem blauen Oxazinen (Capriblau) theilt, scheint mir seine fast specifische Affinität zu Blutplättchen und den Kernresten (Nucleoiden) der rothen Blutscheiben, aus denen die Plättchen her-

vorgehen, sowie zu den körnigen Punktirungen in rothen Blutscheiben zu sein. Die Nucleoide enthalten noch einen Rest von Kerngerüstsubstanz, stehen aber als karyolytische Ueberbleibsel den oxychromatischen Gebilden schon sehr nahe. Die Doppelnatur der basischen Oxazine wegen ihres Sauerstoffgehaltes und des sauren Wasserblau wegen seiner basischen Eigenschaften, scheint für die Färbung dieser histologischen Gebilde chemisch geradezu prädestinirt zu sein. Eine Combination dieser Eigenschaften scheint das Gallusblau, der Tannnindigo zu sein (Sulfosäure eines blauen Oxazins, ebenfalls mit Tannin adjectiv verwendbar), ebenso wie das Azosäuregelb (Citronin), eine Combination eines gelben Nitrokörpers und einer gelben Azosulfosäure, für (physikalische) Hämoglobinfärbung nicht ungeeignet sein dürfte.

Eine in dieselbe Klasse wie Wasserblau gehörige Sulfosäure, ein Säureviolett, das unter dem Namen Alkaliviolett in den Handel kommt und ebenso wie die anderen Sulfosäuren von grossem Molecularvolumen nicht nur oxyphile Substanz, sondern auch Kerne färbt, wird in der Technik als Seiden- und Baumwollfarbstoff verwendet, aber nicht nur wie die übrigen sauren Farbstoffe direct im sauren Bade, sondern auch im neutralen und alkalischen Bade.

Eigenthümlich und von den gebräuchlichen Färbemethoden völlig abweichend, ist die Anwendung des Alkaliblau in der Technologie. Dieses, das monosulfosaure Ammonium des Spritblau, wird für Wolle (und Seide) so verwendet, dass man zunächst in einer alkalisch gemachten Lösung des Farbstoffes färbt, wobei dieses, wie die Küpenfarben Indophenolweiss und Indigoweiss, in Form einer farblosen Leukoverbindung aufgenommen wird. Alsdann wird durch Behandlung mit oxydirenden Säuren der Farbstoff in der Faser selbst entwickelt. Von den Küpenfarben unterscheidet sich das Alkaliblau nur insofern, als letztere nur im ungefärbten, nicht im gefärbten Zustand chemische Affinität zu den Fasern haben, während das Alkaliblau auch als solches ohne Weiteres färbt und nur facultativ wie eine Küpenfarbe verwandt wird: allerdings ist die directe Färbung wenig intensiv: erst durch das Aviviren mit Säure entsteht die werthvolle blaue Färbung. Augenscheinlich

ist es die basische Gruppe des Rosanilins, welche diese eigenthümliche Fixation veranlasst.

Das Anilin- oder Spritblau ist seiner Constitution nach basisch und färbt daher Wolle und Seide direct. Baumwolle färbt es auf keine Weise. In der histologischen Technik färbt es auch das Chromatin, hat sich aber doch vorwiegend als Plasmafarbstoff bewährt (Bleu de Lyon). Gewisse Fabrikmarken, wie das Carminblau, scheinen besondere Verwandtschaft zu den Theilen des Cytoplasmas zu haben, die man als Ectoplasma zu bezeichnen pflegt und die sich zur Cuticula oder Zellmembran differenziren. Die Ursache dieses Verhaltens liegt vielleicht darin, dass es einen so grossen Complex von Phenylgruppen enthält, welcher dem basisch constituirten Körper ziemlich stark saure Eigenschaften ertheilt.

Das Victoriablau, welches dem Anilinblau nahe steht, ist seiner Constitution nach ebenfalls basisch. Histologisch wird es in gleicher Weise als guter Kern- und Plasmafarbstoff verwerthet. Besondere Affinität scheint es zum elastischen Gewebe zu besitzen, welches sonst substantiv nur zu sauren Farbstoffen (Pikrinsäure) Affinität aufweist, mit basischen aber nur adjectiv färbbar erscheint (Weigert's Färbung mit Resorcin-Fuchsin). In der Färberei verhält es sich Wolle und Seide gegenüber wie ein saurer Farbstoff, indem es dieselben direct in saurem Bade färbt, gegenüber Baumwolle verhält es sich einmal wie ein saurer Farbstoff, färbt sie nach Alaun- und Thonerdebeize, ferner aber auch wie ein basischer Farbstoff, färbt sie nach Tannin-Brechweinsteinfixation und drittens färbt es sie auch ganz anders wie alle übrigen Farbstoffe direct in saurem Bade.

Wir sehen also, dass es im Allgemeinen für basische Farbstoffe als Regel gilt, dass sie Wolle und Seide direct ohne Zusatz, Baumwolle nach vorheriger Beizung mit Tannin und Brechweinstein färben. Einige besonders eclatante Ausnahmen von dieser Regel haben wir soeben erwähnt. Einige weitere Eigenthümlichkeiten, von denen die Färbeindustrie Gebrauch macht, und deren Zunutzemachung vielleicht auch der mikroskopischen Forschung zu Gute kommen dürfte, seien in folgender Tabelle zur Veranschaulichung gebracht.

Basische Farbstoffe.

Farbstoffe	Wolle	Seide	Baumwolle	
Methylviolett, Fuchsin	direct	direct	Tannin-Brechweinstein.	Regel
Chrysoidin	direct	direct	Tannin	—
Vesuvin	direct	—	Tannin	—
Auramin	—	direct	Tannin - Brechweinstein	—
Mauveïn	—	direct	—	—
Methylenblau, Safranin	—	—	Tannin - Brechweinstein	—
Methylgrün	—	direct im Seifenbade	—	—
Magdalaroth	—	direct im Seifenbade	—	—

Fuchsin und Malachitgrün färben auch Leder und Jute direct.

Saure Farbstoffe schlechthin tingiren für gewöhnlich Wolle und Seide in saurem Bade. Salzfarben Baumwolle in alkalischem Bade. Beifolgendes Schema möge auch hier gewisse geringe Abweichungen zeigen.

Saure Farbstoffe.

Farbstoff	Wolle	Seide	Baumwolle	
Fuchsin-S	direct im sauren Bade	direct im sauren Bade	—	Regel für Sulfosäur.
S-Violett	direct ohne Zusatz	—	—	
Alkaliblau	direct im alkalischen Bade mit Borax	—	—	
Metanilgelb, Orange, Tropäolin, Scharlach, Ponceau, Bordeaux, Xylindinroth	direct im sauren Bade	—	—	
Wollschwarz	direct im sauren Bade	—	—	
Wasserindulin	direct	—	—	
Aurantia	direct im sauren Bade	direct im sauren Bade	—	Regel für Nitrokörper
Echtsäuregelb	direct im sauren Bade	direct im sauren Bade	—	

Farbstoff	Wolle	Seide	Baumwolle	
Martinsgelb, Naphthylamingelb	direct im sauren Bade	—	—	
Eosin wasserlöslich	direct	direct	—	Carbonsäuren
Spriteosin	—	direct	—	
Erythrosin	direct	—	—	
Phloxin	direct	—	—	
Safrosin	direct	direct	—	

Baumwollsulfofarben.

Chrysasamin	—	—	direct im Seifenbade	Regel
Azoblau, Benzoazurin	—	—	direct im Seifenbade	Regel
Benzopurpurin, Deltapurpurin	—	—	direct im Seifenbade	Regel
Congoroth	direct	—	direct ohne Zusatz	

Capitel III.

Verhältniss der Farbstoffe zu den organischen Zellen und Geweben und ihre histologische Verwendung. Das Differenziren.

§ 1. Färbbarkeit der Gewebe mit basischen und sauren Farbstoffen im allgemeinen und besonderen.

Wir haben die Eintheilung der Farbstoffe in basische und saure in Capitel I bereits besprochen. In Capitel II fanden wir, dass beide Arten sowohl Wolle wie Seide substantiv zu färben im Stande sind, wennschon vielleicht die sauren Farbstoffe für Wolle etwas besser geeignet sein dürften als die basischen. In der Histologie gilt es nun aber als Erfahrungssatz, dass die basischen Farbstoffe im wesentlichen die Kerne der Zellen färben, während jene Farbstoffe, die eine besondere Prädilection zum Zellplasma zu manifestiren scheinen, als saure anzusprechen sind. Eine eingehendere Prüfung hatte dann noch weiter ergeben, dass es speciell das Kerngerüst sei, das sogenannte Basichromatin, zu dem die basischen Farbstoffe besondere

Affinität besitzen sollen, während die oxyphilen Substanzen der Zelle verschiedene einzelne morphologisch differente und auch wohl chemisch nicht ganz identische Individualitäten unterscheiden lassen, zu denen das Plastin, die Astrosphären und Plasmastrahlungen, die Centrosomen, die Kernspindelreste gehören, sowie der als Karyolinin bezeichnete oxychromatische „Kernsaft". Auch sonst giebt es noch mancherlei Gewebstheile, die für basische Farbstoffe eine besondere Affinität erkennen lassen, wie die Leiber der Lymphocyten, die Mastzellenkörnungen etc., ebenso wie sich für die Färbung mit sauren Farbstoffen ausser dem Zellplasma auch andere Elemente, wie die bindegewebigen oder elastischen Fasern, die Axencylinder etc. geneigt erweisen. In ihrer Gesammtheit werden alle diese Substanzen als basophil und oxyphil bezeichnet und unterschieden.

Worin das Wesen dieser Affinität besteht, woran man sie erkennt und wie man sie prüft, werden wir noch weiter unten ausführlicher zu besprechen haben. Zu betonen ist aber, und diese Erfahrung hatte man schon längst gemacht, bevor man den principiellen Gegensatz zwischen sauren und basischen Farbstoffen kannte, dass sich eigentlich fast alle Gewebstheile mit fast allen Farbstoffen tingiren lassen, wennschon nicht gleichmässig gut und echt. Es färben also die sauren Farbstoffe keineswegs etwa nur oxyphile Substanzen, sondern ziemlich diffus alle Gewebsbestandtheile, und wohl nur sehr wenige von ihnen dürften das basophile Kerngerüst freilassen. (Z. B. gelingt es nicht mit Indulinsulfosäure Milzbrand-Bacillen zu färben, die sich sonst auch mit sauren Farbstoffen ganz gut tingibel erweisen.) Auch von den basischen Farbstoffen ist es eigentlich nur das Methylgrün, dessen Färbungen sich ziemlich allgemein streng auf das Chromatingerüst der Kerne und die chromatischen Nukleolen beschränken. Alle anderen basischen Farbstoffe überfärben mehr oder weniger, d. h. sind im Stande, ausser dem basichromatischen Kerngerüst auch das Karyolinin und stellenweise sogar das Cytoplasma anzufärben.

Hieraus geht hervor, dass man sich davor wird hüten müssen, alles, was sich mit basischen Farbstoffen überhaupt färben lässt, als basophil und umgekehrt die Bestandtheile, die im Stande sind, saure Farbstoffe aufzunehmen, als oxyphil zu bezeichnen.

Von der Thatsache, dass so ziemlich alle Gewebsbestandtheile mit allen Farbstoffen färbbar sind, beziehungsweise von der Umkehrung dieses Satzes, dass alle Farbstoffe auch fast alle Gewebstheile anfärben können, hatten wir bereits soeben in dem Methylgrün und dem Indulin zwei Ausnahmen kennen gelernt. Dieselben lassen begreiflicher Weise weniger einen Schluss auf die Natur der betreffenden färberischen Substrate als vielmehr auf die eigenthümliche Beschaffenheit der betreffenden Farbstoffe zu.

Zwar ist die Zahl der Farbstoffe, die sich durch solche specifische Affinitäten oder Aversionen gegenüber histologischen Substraten auszeichnen, noch sehr gering; die wenigen, die wir kennen, sind ganz zufällig empirisch entdeckt. Aber gerade ihre Zahl zu vermehren, muss ein Hauptziel der histologischen Bestrebungen sein, noch wichtiger fast, als es die Feststellung der allgemeinen chemischen Affinität der Gewebe ist. Denn abgesehen gerade davon, dass die Feststellung solcher specifischer Affinitäten eine Hauptstütze für die chemische Theorie des Färbens ist, ermöglicht sich dadurch auch die Wahrnehmung rein descriptiver Interessen. Dass Victoriablau eine ganz besondere Affinität zu elastischen Fasern, Carminblau für Cuticularsubstanzen aufweist, ist vielleicht noch nicht einmal so wichtig, als dass Chinablau und Delphinblau z. B. gerade die Nucleoide der rothen Blutscheiben zur Darstellung bringt (s. S. 107 ff.). Erstere Dinge können nämlich auch auf andere Weise färberisch ziemlich gut sichtbar gemacht werden; hier aber scheint durch einen besonderen Farbstoff eine morphologische Individualität in einfachster Weise aufgedeckt zu werden, die sonst nur in umständlicher Weise durch Beizen oder Hb-Auslaugung etc. demonstrirt werden kann. Dass Methylenblau und Capriblau, Malachitgrün und Chromgrün, rothes Pyronin und Safranin als basische Farbstoffe zwar im Princip gleiches färberisches Verhalten besitzen, im besonderen aber, sowohl bei singulärer Färbung als auch in Combination mit anderen Farbstoffen, gewisse kleine Differenzen in ihrem Färbevermögen aufweisen, ist bei den Unterschieden ihrer chemischen Constitution ebenso selbstverständlich, wie es der gleiche Fall beispielsweise bei sauren gelben Sulfo- und Nitrofarben einerseits, Oxy- und

Carboxylfarben andererseits ist, wo wir derartige Differenzen in Capitel I und II bereits kennen gelernt haben.

Umgekehrt giebt es nun aber auch einige wenige basophile und oxyphile Bestandtheile, die sich in entsprechender Weise nur mit basischen, beziehungsweise nur mit sauren Farbstoffen färben lassen. Hierher gehören z. B. die Körnelungen der Mastzellen und die eosinophilen Granula. Hier scheint es, dass dieses Verhalten weniger auf dem Unvermögen, der „färberischen Schwäche“ der Farbstoffe beruht — sind doch die gleichen sauren Farbstoffe im Stande, sonstige basophile Substanz, und die gleichen basischen im Stande, andere oxyphile Substanzen anzufärben — als vielmehr auf der besonderen Natur gerade dieser betreffenden Körnungen (s. u. S. 204), welche sich gegen das Eindringen der nicht adäquaten Farbstoffe immun und refractär verhalten. Es sind demnach die eosinophilen und Mastzellengranulationen Substanzen absoluter Oxyphilie resp. Basophilie. Wir werden weiter unten noch ausführlicher auf diesen Punkt zurückzukommen haben.

---

2. Diffe-nzirungen mittelst ecifischer rberischer Eigen-schaften ffinitäten) inzelner arbstoffe.

Der eigentliche und ursprüngliche Zweck des Färbens bestand von jeher im wesentlichen in der besseren Sichtbarmachung der einzelnen, ungefärbt schlecht oder gar nicht sichtbaren Gewebstheile, ohne dabei in der Auswahl besondere Rücksicht auf die Natur oder Art der betreffenden Mittel und Farbstoffe zu legen, die dazu verwendet wurden. Das demonstrative histologische Färben ist immer nur Mittel zum Zweck, nie Selbstzweck. Erst später kam zu den rein morphologischen Bestrebungen die Erforschung der chemischen Affinitäten der Gewebsbestandtheile, ihres elektropositiven oder elektronegativen Verhaltens hinzu und wurde Gegenstand des Studiums; und schliesslich kann man auch einen in seiner histochemischen Natur bekannten Gewebstheil als Prüfobjekt zur Erforschung der verschiedenen histologisch färberischen Potenzen zweier, ihrer Constitution nach differenter Farbstoffe benutzen. Für die rein descriptive Morphologie war es aber ganz gleichgültig, ob die basophilen Kerngerüste substantiv, d. h. ohne Beizung mit basischen oder auch sauren Farbstoffen (was regressiv einigen wie Bordeaux, Eosin, Benzoazurin, Indulir

gut möglich ist), oder ob sie adjectiv mit Hülfe von Beizen, wie bei Alauncarmin, zur Ansicht gebracht werden. Bekannt ist ja, dass auch heut zu Tage noch weitaus die beste und prägnanteste Kernfärbung durch Alaunhämatoxylin geliefert wird. Das Fibrin, die Neuroglia, die elastischen Fasern können im Grossen und Ganzen als oxyphil gelten, doch macht man zu ihrer Darstellung heut zu Tage fast nur von basischen Farbstoffen Gebrauch, die auf ihnen mittelst Beizen fixirt werden. Es kommt nämlich, um das Vorhandensein einer bestimmten morphologischen Individualität zu erweisen, im Grossen und Ganzen darauf an, dieselbe isolirt von anderen verwandten Dingen, die sich schliesslich ja auch mit dem gleichen Farbstoffe, nur vielleicht ein wenig weniger intensiv und echt färben lassen, zur Darstellung zu bringen. Da z. B. die sauren Farbstoffe diffus alle möglichen Bestandtheile färben, ist es ganz besonders schwierig, mit ihnen ohne weiteres den Nachweis vom Vorhandensein bestimmter, morphologisch für sich eine Gruppe bildender, oxyphiler Substanzen zu erbringen. Giebt es doch gerade unter den sauren Farbstoffen nur ganz vereinzelte, die eine Auswahl (Election) unter der Mannigfaltigkeit der oxyphilen Substanzen treffen, indem sie bloss zu der einen oder der anderen derselben Affinität zu haben scheinen. So kann man z. B. vom Bordeaux (wie vom Anilinblau) sagen, dass es zu den oxyphilen Sphären- und Spindelresten keine Affinität hat. Umgekehrt giebt es anscheinend auch nur ganz wenige basische Farbstoffe, die nicht alle basophile Substanz insgesammt zu färben im Stande sind. So hat Methylgrün keine Affinität zu basophilem Lymphocytenplasma und zu basophilen Mastzellengranulis, Safranin keine Affinität zu den doch auch im Wesentlichen aus Nucleïn bestehenden Zellleibern vieler Bacillen etc.

Hier setzen die Bestrebungen derjenigen Manipulationen ein, die man mit dem Namen des „Differenziren s" belegt. Alles histologische Färben ist im Gegensatz zum industriellen somit mehr oder minder nur ein Differenziren, entsprechend der Mannigfaltigkeit der morphologischen und histochemischen Individualitäten. Man sucht die einzeln morphologischen Einheiten different von anderen zur Darstellung zu bringen, indem man sie allein gefärbt, stärker gefärbt oder in

anderer Nuance wie Anderes gefärbt zu erhalten trachtet. Soweit dieses Differenziren von dem Hülfsmittel der Beizung Gebrauch macht — und die wichtigsten Methoden der isolirenden färberischen Darstellung beruhen auf derselben (Färbung der oxyphilen Nervenmarkscheiden und der oxyphilen Centrosomen und Spindeln durch Hämatoxylin + Metallbeizen etc. —, werden wir über dieselben im nächsten Capitel (IV) zu sprechen haben. Hier haben wir nur über das Differenziren mit substantiv verwendeten Farbstoffen zu handeln.

In der einfachsten Weise könnte von den bereits eingangs erwähnten speciellen Eigenthümlichkeiten gewisser Farbstoffe zwecks Differenzirung Gebrauch gemacht werden. So könnte man z. B., um Kerne von anderer basophiler Substanz, etwa Lymphocytenleibern, Mastzellengranula different zu veranschaulichen, zwei Kernfarben anwenden, deren eine Methylgrün sein müsste. Da Methylgrün auch gewisse Kokken schlecht färbt, kann man durch ein Methylgrün-Pyronin-Gemisch die Gonokokken von den Leukocytenkernen different gefärbt erhalten. Um Bacillen von Kokken und Zellkernen zu trennen, genügten zwei basische Farbstoffe, deren einer Safranin wäre; um Centrosomen und Spindeln in anderer Farbe als andere oxyphile Substanz zu veranschaulichen, zwei saure Farbstoffe, deren einer Bordeaux (oder Anilinblau) sein müsste. Es wäre zu wünschen, dass man auch von dem Alaunhämatoxylin und Alauncarmin, welche durch Inversion die basophilen Kerngerüste, nicht aber die anderen basophilen Substanzen, wie Bacillen, Lymphocytenleiber, Mastzellenkörner etc. färben, zu dem genannten Zweck in ausgiebiger Weise im Verein mit anderen basischen, substantiv anzuwendenden Kernfarben Gebrauch machen könnte. Leider ist, wie wir in dem Capitel über Beizen sehen werden, dieses noch nicht möglich, da das Alaun die natürlichen Affinitäten alterirt, so dass man z. B. bei Kernfärbung mit Alaunhämatoxylin die basophilen Lymphocytenleiber nicht mit basischen Farbstoffen differenzirt erhalten kann.

Die wenigen eben erwähnten und in so einfacher Weise Differenzirung ermöglichenden Farbstoffe können nun in den besagten Combinationen sowohl simultan in Gemischen mit

anderen, wie successiv nach oder vor einem zweiten Farbstoff zur Anwendung gelangen. Im Auge zu behalten ist nur, dass, auch wenn man derartige Gemische anwendet, das Princip dieser Art von Differenzirungen wahrscheinlich eben nur auf Besonderheiten in der chemischen oder physikalischen Natur dieser eigenartigen Farbstoffe beruht (s. u. S. 211), daher also das Färbergebniss vorläufig auch nur descriptiven Werth hat, und man somit über das allgemeine physikalische oder chemische Verhalten des Substrats, seine Dichte und Chromatophilie keine Auskunft erhält. Zu wünschen ist indess, dass es dereinst gelingen wird, aus der besonderen Election und Affinität der Farbstoffe auch Kenntniss über die correlative besondere Natur der Substrate als Ursache dieses besonderen Verhaltens Aufschluss zu gewinnen, was bis jetzt bloss bei dem Methylgrün gelungen zu sein scheint (s. Cap. V).

In dem Fall, dass man bei den erwähnten Färbungen die Farbstoffe in successiver Reihenfolge, d. h. die specifischen Farbstoffe vor ihren Combinationscomponenten anwendet, beruht diese Art des Differenzirens auf dem Princip der Subtraction (M. Heidenhain), beziehungsweise dem der tinctoriellen Präoccupation (Unna). Hierbei belegt der Farbstoff, welcher in Folge seiner Sonderheit die weniger zahlreichen färberischen Potenzen besitzt (Safranin, Methylgrün, Bordeaux), vor dem zweiten angewendet, die ihm gebührenden Stellen vorher mit Beschlag, entzieht sie also der Färbung durch den anderen, dem seinerseits als Domäne somit nur noch die restirenden Stellen übrig bleiben, zu welchen der erste keine Neigung bewiesen hat. Färbt man umgekehrt vorher mit dem Farbstoff, welcher die höhere Anzahl färberischer Potenzen besitzt, so findet Differenzirung nach dem Princip der Summation statt, indem sich der an zweiter Stelle angewandte Farbstoff an den Orten seiner Prädilection zu dem an denselben schon befindlichen ersten addirt, woraus hier eine Mischfarbe resultirt, während an den von diesen freigelassenen und dem ersten Farbstoff überlassenen Stellen dieser allein in seiner Eigenfarbe prävalirt.

———

Wir erwähnten oben die Thatsache, dass, abgesehen von den soeben citirten Ausnahmen, fast alle Farbstoffe ziemlich alle Gewebstheile anzufärben befähigt sind. Es zeigte sich nun aber sehr bald, dass die verschiedenen Farbstoffe, obwohl sie Dinge verschiedenster Werthigkeit färben, doch nicht alle diese Dinge gleich „echt" tingiren. In der praktischen Technologie unterscheidet man walkecht, lichtecht und waschecht, ferner seifenecht und säureecht. Die Histologie rechnet mit ersteren beiden nicht, sondern bloss mit der Waschechte, d. h. mit der grösseren oder geringeren Resistenz der Färbung gegenüber flüssigen Entfärbungsmitteln. Alkali- oder Seifenechtigkeit ferner dürften als solche kaum in Betracht kommen, da in der histologischen Technik sowohl der Sapo venetanus, wie auch Ammonium und Lithion carbonicum zu ganz anderen Zwecken als zur Entfärbung verwandt werden (s. Cap. IV). Abgesehen also von der grösseren oder geringeren Standhaftigkeit gegenüber dem Wasser, ferner dem Glycerin, dem Alkohol und Aceton (wohl auch dem Anilin), bleibt bloss noch die Säurefestigkeit übrig. Je nach der Natur und der Wirkungsweise dieser Entfärbungsmittel muss man demnach die chemisch wirkenden Säuren (die schwächeren organischen und die stärkeren Mineralsäuren) von den übrigen bloss physikalisch-mechanischen Extrahentien unterscheiden. Die meisten und wichtigsten morphologisch descriptiven Differenzirungen der histologischen Technik beruhen auf dieser „Echtheit", d. h. auf dem Princip, dass ein Farbstoff mit einem bestimmten Substrat eine innigere, schwer zu sprengende, schwerer lösliche und schwerer auswaschbare Färbung (Verbindung) eingeht, als mit einem anderen. Damit ein Farbstoff durch ein Entfärbungsmittel extrahirbar sei, muss er in diesem löslich sein. Die hellen einfach constituirten Farbstoffe sind in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser leicht löslich; die physikalisch echteren Farbstoffe bedürfen schon der stärkeren Mittel (Alkohol) zu ihrer vollständigeren Lösung. Je schwerer löslich ein Farbstoff ist, um so echter seine Färbung. Um überhaupt zu färben, muss jeder Farbstoff wasserlöslich sein, doch sind dies die einzelnen in verschiedenem Maasse, z. B. Carbonsäuren weniger als Sulfosäuren (s. S. 38 ff.). Vom Alkohol im Besonderen haben

wir gehört, dass er auch die dunkelsten und echtesten basischen Farbstoffe mehr minder stark und vollständig löst.

Ueber die Wirkungsweise der chemischen Lösungsmittel und Extrahentien, speciell der Säuren, haben wir früher (s. S. 72) schon einiges gehört und werden wir auch im folgenden noch ausführlicher zu reden haben. Hier sei nur so viel gesagt, dass eine Säure entfärbend wirken, d. h. eine Färbung (mit basischen Farbstoffen) zerstören kann, einmal rein chemisch, indem sie den säureempfindlichen Farbstoff zersetzt, eine unbeständige, mehrsäurige Verbindung liefert u. s. w., oder chemisch-physikalisch, indem sie die salzartige Verbindung des Farbstoffes mit dem Gewebe sprengt und die Gewebssäure substituirt, wobei sie mit der in Freiheit gesetzten, für sich schwerlöslichen Base selbst nun ein leicht wasserlösliches und leicht auswaschbares Salz liefert. Also auch die chemische Entfärbung ist eine Lösungserscheinung. Physikalische Extractive ihrerseits lösen vorwiegend bloss physikalisch, also weniger fest gebundene Farbstoffe und spülen sie fort, indess aber wird man wohl annehmen dürfen, dass sie auch chemisch gebundenen Farbstoff wieder auszuwaschen im Stande sind, wobei sie dann natürlich die dabei wieder frei werdenden, physikalisch relativ schwer löslichen färbenden Principien der Farbbasen und Farbsäuren, die ja allein bei der Färbung aufgenommen werden, nicht die leicht löslichen Farbsalze auswaschen dürften. Die substantiven Baumwollfarben, die allein als Farbsalze aufgenommen werden und allerdings Baumwolle substantiv ziemlich echt färben, sind gerade deshalb histologisch so sehr unecht, weil hier die Salze selbst ausgewaschen werden, die sich physikalisch viel leichter als die freien Principien in Wasser lösen lassen. Uebrigens ist selbstverständlich, dass auch physikalisch gebundener Farbstoff durch Säure entfärbt und entfernt werden kann. Je nach den Lösungscoefficienten der Farbstoffe hätten wir also eine Stufenleiter von der Waschechte bis zur Säurefestigkeit. Kann das Wasser die aufgenommene und physikalisch oder chemisch gebundene Farbbase nicht lösen, so kann es vielleicht der Alkohol, versagt dieser, so sprengt jedenfalls die organische oder anorganische Säure die Verbindung und bildet

lösliche Salze. Uebrigens kommt nur bei basischen Farbstoffen die physikalische und chemische Echtheit in Betracht, bei sauren indess nur die physikalische, denn hier ist schon früher hervorgehoben, dass man mit ihnen gerade im sauren Bade färbt, so dass ihre Färbungen eo ipso und jedenfalls säureecht sind.

Von den sonstigen, ausser Säure, zur Entfärbung angewandten chemischen Mitteln wollen wir vorläufig noch gar nicht sprechen, da durch selbige häufig nicht eine eigentliche einfache Entfärbung des von Natur aus dyschromatophilen Gewebes zu Stande kommt, sondern verschiedene anderweitige, bisweilen schwer controllirbare Einflüsse, theils Alteration des Farbstoffes (Oxydation, Reduction, Zersetzung), theils Alteration des Gewebes (nachträgliche Beizung) sich geltend machen (Ferrocyankalium, Kalium permanganicum, Natriumhypochlorit, Kalium sulfurosum etc.), wovon später im Cap. IV die Rede sein wird.

Es zeigte sich nun, dass, wenn man langsam mit wenig concentrirten oder sogar ziemlich stark verdünnten Lösungen eines Farbstoffs färbt, derselbe meist zuerst in diejenigen Zellbestandtheile hineindiffundirt, die er auch am nachhaltigsten zu färben scheint, mit denen er also die echtesten Verbindungen eingeht. Bricht man nun in dem Augenblick, sobald eine hinreichend kräftige Färbung der gewünschten Theile erfolgt ist, diese „progressive" directe Färbung ab, oder hat man solche Farbstoffe verwendet, die auch bei concentrirtester, protrahirtester und durch Wärme forcirter Einwirkung nicht überfärben, d. h. nur die Dinge ihrer Prädilection tingiren, so ist eine isolirte Darstellung der gewünschten Bestandtheile erzielt.

Ueberfärbt man umgekehrt diffus die Gesammtheit des färberischen Substrates mit concentrirten Lösungen und setzt das so gefärbte Gewebe dem Einfluss eines Entfärbungsmittels aus, so zeigt es sich, dass die unecht gefärbten Theile, die mit dem Farbstoff nur eine lockere, mechanische Verbindung eingegangen, von ihm gleichsam nur oberflächlich imprägnirt waren, am ehesten, schnellsten und stärksten entfärbt werden, während das echter Gefärbte, je nach seiner eigenen Natur, der Natur des betreffenden Farbstoffs und schliesslich der des Extractionsmittels, seine Farbe schwerer und langsamer abgiebt, oder auch absolut der Entfärbung widersteht. Unterbricht man nun in

einem bestimmten Zeitpunkt oder nach maximaler Entfärbung, d. h. wenn bei dem angewandten Extrahens schliesslich keine Farbe weiter abgegeben wird, den Akt der Entfärbung, so kann man schliessen, dass, vorher gleichmässige Färbung und jetzt gleichmässige Einwirkung des Entfärbungsmittels vorausgesetzt, das schliesslich noch gefärbt Erscheinende morphologisch von dem völlig Entfärbten verschieden ist. Somit bleibt auch auf diese „regressive" oder indirecte[1]) Methode, welche mittels Entfärbungsreagentien arbeitet, nach Entfärbung der unerwünschten Theile, das Gewünschte isolirt gefärbt, i. e. differenzirt zurück. Auch innerhalb des jetzt noch Gefärbten lässt ferner die verschiedene Intensität der Färbungsnuance den Schluss auf weitere hier vorhandene morphologische Differenzen gerechtfertigt erscheinen, wovon weiter unten (S. 150 ff.) noch die Rede sein wird.

Man könnte nun meinen, dass Alles, was bei diesen progressiven oder regressiven substantiven Färbungen als am echtesten gefärbt sich herausstellt, auch die natürliche chemische Verwandtschaft des Gewebes, seine Basophilie und Oxyphilie, proclamirte, dass also dasjenige, was bei progessiver Färbung sich zuerst färbt, bei regressiver zuletzt entfärbt wird, eine dem angewandten Farbstoff entsprechende chemische Chromatophilie besitzt. Dem ist jedoch nicht so.

Hier ist einmal abzusehen von eventuellen Beizungen, und zwar nicht nur von den eigentlichen, bewussten und beabsichtigten (Alaunhämatoxylin), sondern auch von den accidentellen, die auf der Fixation des Gewebes beruhen, durch welche die natürlichen Verhältnisse des Gewebes sowohl überhaupt, als auch in Relation zu den betreffenden Farbstoffen quantitativ und qualitativ alterirt und modificirt werden. Man „fixirt" nämlich die Gewebe nicht nur, indem man ihnen bloss physikalisch Wasser entzieht oder durch physikalische Mittel (Hitze, Alkohol) das Eiweiss zur Gerinnung bringt, sondern oft auch, oder vielmehr meist, geht man chemisch mit

1) Das indirecte regressive Färben im Sinne von Entfärben, welches im Gegensatz zum directen progressiven Färben steht, ist zu unterscheiden von dem indirecten adjectiven Färben oder Beizen, welches im Gegensatz zum directen substantiven Färben steht.

Reagentien zu Werke, die die albuminösen Substanzen coaguliren und ausfällen, indem sie mit ihnen neue chemische Verbindungen eingehen. Durch chemische Beizungen wird also stets die natürliche Chromatophilie alterirt, und Beizenfärbungen, und seien sie noch so chemisch echt, beweisen deshalb ohne weiteres gar nichts für die natürliche chemische Affinität des gefärbten Gewebes.

Ferner aber handelt es sich bei den erwähnten Differenzirungen, selbst wenn chemische Beizung ausgeschlossen ist, häufig gar nicht um absolute Echtheit, sondern je nach dem Augenblick der Unterbrechung des Färbungsactes kann sehr wohl manches oxyphile Zellplasma schon mit basischen Farbstoffen geringerer Basicität (Malachitgrün, Anilingelb etc.) kräftig tingirt erscheinen, während umgekehrt bei regressiver Färbung basophile Kerngerüste mit gewissen sauren Farbstoffen noch echt gefärbt, d. h. echter als anderes, Entfärbtes persistiren können. Differenzirt man nun ad maximum, oder lässt man einer maximalen Entfärbung mit einem schwachen Entfärbungsmittel eine solche mit einem stärkeren folgen, stets wird man wiederum neue und andere Ergebnisse erhalten. Aber auch hier wird es passiren können, dass man mit gewissen dunklen sauren Farbstoffen wie Bordeaux, S-Fuchsin, S-Violett, Benzazurin, Indulin, völlig glycerinechte Kernfärbungen erzielt.

Was insbesondere die Entfärbung mit Alkohol anbetrifft, so ist das Resultat der Differenzirung hier oft nicht so von der Natur des gefärbten Substrates, seinem Verhältniss zu der Art der chemischen Gruppen oder der Grösse des Mol.-Vol. des Farbstoffs, als vielmehr von der Natur des Farbstoffs selbst und seinem Verhältniss zum Entfärbungsmittel, d. h. also seinem Löslichkeitsvermögen in Alkohol abhängig. Z. B. giebt es Farbstoffe, die in Folge ihres hohen Mol.-Vol. in Wasser fast völlig unlöslich, wohl aber alkohollöslich sind (Spritblau, Spriteosin, Aurantia), während andere wieder, wie die meisten basischen Farbstoffe, in Wasser und Alkohol, in einem mehr als im anderen, noch andere wenige nur in Wasser, keineswegs in Alkohol löslich erscheinen. Um substantiv zu färben, muss jeder Farbstoff mindestens noch etwas in Wasser löslich sein; je geringer seine Wasserlöslichkeit, um so höher seine Echtheit. Mit weiter zunehmender Echtheit

nimmt dann im allgemeinen auch mehr ued mehr das Lösungsvermögen in Glycerin und Alkohol ab. Im Wasser schwer lösliche Farbstoffe sind meist leicht noch in Alkohol löslich, doch ist diese relativ leichte Alkohollöslichkeit bei fehlender Wasserlöslichkeit schon ein höherer Grad von physikalischer Echtheit. Um substantiv zu färben, muss der Farbstoff in Wasser löslich sein, in Alkohol braucht er es nicht. Die diffusen, unechten Farbstoffe sind leicht in Wasser, erst recht leicht in Alkohol löslich. Mit anderen Worten, es kommt hier bei der Entfärbung durch Alkohol darauf an, ob der Alkohol Lösungsvermögen für den Farbstoff, letzterer Löslichkeit in Alkohol besitzt, und dann, ob diese Löslichkeit in Alkohol gar eine so starke Prädisposition des Farbstoffs vorstellt, dass sie an die Begierde mancher Farbstoffe, Wasser aufzunehmen, an die Hygroscopie erinnert, in welchem Falle also die Zuneigung zum Alkohol stärker wäre, also die Verankerung und Affinität mit dem Färbesubstrat. Speciell sind Kernfärbungen mit Thionin gegenüber Alkoholeinwirkung, auch bei maximaler Einwirkung des letzteren, fast absolut immun, während solche mit Methylviolett wasserecht aber sehr alkoholunecht, solche mit Methylgrün, obwohl dieses sicher chemische Affinität zum Chromatin besitzt, schon durch gründliches Auswaschen mit Wasser völlig beseitigt werden können. Andererseits gilt für die gewöhnlichen, wesentlich wasserlöslichen Farbstoffe das Gesetz, dass sie durch völlig absoluten, wasserfreien Alkohol nur dann entfärbt werden können, wenn das Gewebe noch genügend wasserhaltig ist (s. u. S. 127).

Wir sehen somit jedenfalls, dass auch bei bloss physikalischen Extrahentien die Echtheit einer Färbung meist keine absolute Grösse ist, sondern der Coeffect dreier Variabelen, des Entfärbungsmittels, des Farbstoffs und des Substrats. Eine Färbung, die sonst absolut wasserecht erscheint, kann durch Anwendung stärkerer Mittel, wie Glycerin oder Alkohol, zerstört werden. Es färben sich eosinophile Granula sehr wohl in wässrigen Lösungen leicht diffundirender Farbstoffe (Fluoresceïn, Corallin, Congoroth, Picrinsäure), nicht aber in glycerinigen derselben. Weiterhin kommt die Beschaffenheit des betreffenden Gewebes für die Echtheit der betreffenden Färbung in Betracht,

indem z. B. das Hämoglobin auch in glycerinigen Lösungen der erwähnten sauren Farbstoffe tingibel ist, die Substanz der eosinophilen Granulationen aber nur in glycerinigen Lösungen schwer diffundirender Farbstoffe (Eosin, Indulin, Aurantia).

Die quantitativ mehr oder minder echte Färbung färbbarer Substanz mit chemisch nicht adäquaten Farbstoffen ist bloss eine weitere Folge der Thatsache, dass eben viele basisch constituirten Farbstoffe hinsichtlich ihres Färbevermögens auch in qualitativer Beziehung gewisse chemische Affinität für mehr oder minder oxyphile Substanz an den Tag legen, und umgekehrt, bezw. dass man schliesslich mit fast jedem Farbstoff alles überhaupt tingible Gewebe färben kann. Dass also schwach basisches Malachitgrün bei progressiver Färbung oxyphiles Gewebe überhaupt anfärbt, ist leicht verständlich, zumal wenn das betreffende Gewebe nicht absolut oxyphil ist etc. Jede entstehende Färbung besitzt auch einen gewissen Grad von Echtheit, welcher oft, vielleicht auch meist, unmittelbarer Ausdruck der chemischen Affinität zwischen färbbarem Substrat und Farbstoff ist; indess braucht dieses keineswegs stets der Fall zu sein, was völlig ausreicht, um allgemein gültige chemische Schlussfolgerungen aus Differenzirungen, die bloss auf der Echtheit regressiver Färbungen beruhen, zu verbieten. Es gelingt z. B., physikalische Fixation vorausgesetzt, wenn man nur dunkle und keineswegs besonders schwach saure Farbstoffe (Bordeaux, Indulin etc.) verwendet, mit diesen fast absolut wasserechte und selbst glycerinechte Kernfärbungen zu erzielen. Wenn nun solche Erscheinungen aber auch noch lange nicht geeignet sind, gegen die chemische Theorie der Färbung zu zeugen, denn saure Farbstoffe können mit nicht absolut basophiler i. e. amphophiler Substanz, wie es die Kerngerüste anscheinend ebenso wie die Seide sind, sehr wohl chemisch verbunden sein, so wäre doch auf Grund dieses Färbungsergebnisses allein die Bezeichnung der Kerne als oxyphil durchaus falsch. Würde man damit die Ergebnisse der progressiven Färbung vergleichen, so fände man, dass dieses Färbungsresultat, im Gegensatz zu solchem mit gleich nuancirten dunklen basischen Farbstoffen, nur auf regressive Weise erhältlich ist. Weil unechte Färbungen häufig auf blosser mechanischer Imprägnation mit Farbstoff beruhen, darf

man nicht schliessen, dass alles unecht Gefärbte bloss physikalisch, und nur alles echt Gefärbte chemisch gefärbt ist, ebenso wenig wie es berechtigt ist, etwa nur das als auf chemischer Affinität beruhend zu erklären, was sich bei progressiver Färbung als zuerst gefärbt herausstellt, während das nur bei regressiver Färbung als echt gefärbt restirende lediglich auf physikalischer Bindung beruhe. Einmal giebt es nämlich sehr viele chemische Färbungen, die sehr unecht sind (wie Kernfärbungen mit Methylgrün), dann aber, wenn es auch richtig ist, was wir urgiren, dass solche wie die hier geschilderten regressiven Färbungen, die von der Echtheit der Farbstoffe Gebrauch machen, zu Schlüssen über die allgemein chemische Natur der Substrate nicht verwendbar sind, darf man doch nicht folgern, dass solche echte Färbungen etwa nicht auch auf chemischer Bindung beruhen (s. u. S. 134).

Aus alledem geht hervor, dass histologische Differenzirungen, die wir jetzt besprechen, und die auf der Echtheit einer Färbung beruhen, also von Entfärbungsmitteln Gebrauch machen, sehr wohl u. U. chemische Färbungen, d. h. chemische Verbindungen sein können, aber zur Beurtheilung des Chemismus der Gewebe im allgemeinen nicht geeignet sind.

Allerdings kann man, wie wir weiter unten auseinander zu setzen haben werden, unter besonderen Verhältnissen auf Grund der Echtheit einer Färbung gewisse Schlüsse auf die Natur des gefärbten Substrats auch in chemischer Hinsicht ziehen, aber schon die blosse Thatsache, dass auch saure Farbstoffe basophile Substanz, je nach der Intensität und Dauer der Einwirkung des betreffenden differenzirenden Extrahens, relativ echt zu färben vermögen, verbietet, von einer allgemeinen Verwerthung der Echtheit hinsichtlich der chemischen Natur des Substrats abzusehen. Histologische Färbungen, die die Differenzirung in dieser Weise vornehmen, dienen daher lediglich zu descriptiven Zwecken. **Der höhere wissenschaftliche Werth des histologischen Färbens beruht aber auf der Auffindung mikrochemischer Reactionen, welche uns allein der Aufschliessung der physiologischen Functionen der Zellen und Gewebe näher bringen können.** Eine Handhabe aber für solche zu geben, soll der wesentlichste Zweck der folgenden Ausführungen sein.

Wenn nun indess auch schon keine chemischen Schlüsse, so kann man doch immerhin gewisse Schlüsse überhaupt auf die Natur des betreffenden, echt oder unecht gefärbten, Substrats aus den uns hier beschäftigenden Färbungen ziehen. Es sind zur Färbbarkeit eines Gewebstheiles zwei Momente erforderlich; erstens ein chemisches, dass die Micellen des Objektes überhaupt im Stande sind, sich chemisch mit den haptophoren Gruppen des Farbstoffs zu verbinden, und zweitens ein mechanisches, dass die diosmotisch maassgebenden Intermicellarspatien die Moleküle des Farbstoffes überhaupt diffundiren und zu den Micellen herantreten lassen. Mit anderen Worten, es hängt die Tingibilität einmal von der allgemeinen Chromatophilie, zweitens aber von der Dichte des Gewebes ab. Es ist klar, wie sehr diese Tingibilität durch die Vorbehandlung des Präparates (physikalische Fixation, chemische Beizung), beeinflusst werden kann, da durch dieselbe einmal chemisch die Chromatophilie des Substrates alterirt, zweitens aber auch durch Wasserentziehung und Coagulation eine verschiedene Dichtung desselben herbeigeführt werden kann.

Wie die Färbung überhaupt nur in wässrigen (mehr oder minder wasserhaltigen) Lösungen der Farbstoffe vor sich gehen kann, so ist sie und ihre Intensität auch bis zu einem gewissen Grade direct proportional dem Wassergehalt des Gewebstheiles, d. h. umgekehrt proportional der Dichtigkeit seiner Micellen, welche entweder präformirt, oder durch Fixation acquirirt sein kann. Bei Fixationsmitteln, die bloss physikalisch durch Wasserentziehung wirken, ist somit die Färbbarkeit des Gewebes der Intensität der Wirkung des Fixativs (Alkohol) bis zu einem gewissen Zeitpunkte umgekehrt proportional, und somit hängt auch die leichtere oder schwerere Entfärbung ab von der präformirten oder durch die Fixation herbeigeführten Wasserarmuth oder Dichte des Präparates. Färbbarkeit und Dichte des Präparates gehen aber nur eine Zeit lang parallel. Zu stark wasserhaltiges (unfixirtes, gequollenes) Gewebe giebt nur äusserst schwache verschwommene und diffuse Färbungen, und zu stark gedichtetes, überhaupt wasserfreies (trockenes) Gewebe lässt, als überfixirt, Farbstoffe überhaupt nicht mehr eindringen. Wie die progressive Färbung wasserhaltiger Farblösungen benöthigt so ist auch die regressive Entfärbung eine Lösungserscheinung

beruhend auf der Lösung der Farbstoffe. Helle wasserlösliche Farbstoffe z. B. können durch Alkohol nur entfernt werden, wenn dieser an und für sich wasserhaltig ist, oder dem Gewebe (durch nachträgliche Fixation) Wasser entziehen kann. Bei den uns jetzt beschäftigenden regressiven Differenzirungen, welche auf der Entfärbung nicht gewünschter Gewebstheile beruhen, kann man von dem Kunstgriff Gebrauch machen, dass man durch Ueberfixation, wodurch eine unechte, schwach haftende, leicht auswaschbare Färbung hervorgerufen wird, die betreffenden Theile des Substrats für das Molecularvolumen des angewandten Farbstoffes zu stark dichtet.

Umgekehrt kommen bei der Wirksamkeit eines Farbstoffes ebenfalls zwei Dinge in Betracht, die sich aus seinen allgemeinen Eigenschaften ergeben. Ein Farbstoff ist nämlich einmal ein in einer gewissen Nuance gefärbter Körper, der seine Nuance auch anderen Stoffen mittheilen kann, also Färbevermögen besitzt, welches er durch seine wirksamen basischen und sauren Gruppen erhält, der ausserdem aber auch unbedingt wasserlöslich sein muss. Es kommt nun in Betracht einmal, welchen Körpern überhaupt in qualitativer Hinsicht er seine Nuance mitzutheilen im Stande ist, und zweitens in welchem Grade dieses geschehen kann, d. h. einmal seine Affinität, sein (chemisches) Electionsvermögen, zweitens aber seine tinctorielle Kraft. Die Election eines Farbstoffes ist abhängig von der chemischen Constitution, vom Vorhandensein und der besonderen Art der haptophoren Gruppen. Dagegen die tinctorielle Kraft eines Farbstoffs, die die Echtheit seiner Färbungen bedingt, hängt ab von der Form und Grösse seines Moleküls. Histologische Färbungen, i. e. Differenzirungen, gehen nun darauf aus, die einzelnen morphologischen Individualitäten in differenter Nuance gefärbt zu erhalten. Bei monochromatischen Färbungen handelt es sich meist nur um quantitative Abstufungen der Nuance, bei polychromatischen Färbungen um qualitative Differenzen des Farbentons. Um dies aber zu erreichen, müssen alle Differenzirungen im übrigen entweder von der Echtheit, oder der Election der Farbstoffe Gebrauch machen. Wir werden später bei den electiven Färbungen noch sehen, dass man eine chemische Election, die auf der Art der specifischen Gruppen des Farbstoffs, d. h. seiner allgemeinen

chemischen Affinität beruht, von einer physikalischen Election unterscheiden muss, die im wesentlichen von der Zahl dieser Gruppen abhängt. Einstweilen beschäftigen uns nur die von der Tinctorialkraft Gebrauch machenden Färbungen. Auch hier kann, wie wir gleich sehen werden, eine bloss physikalische Echtheit von einer chemischen Echtheit unterschieden werden. Jedenfalls ist also ersichtlich, dass bei jeder Färbung sowohl chemische wie physikalische Factoren in Betracht kommen, häufig beide gleichmässig, oft aber die einen über die andern überwiegend. Eine physikalische Färbung wäre nun eine solche, die im wesentlichen durch Retention der Farblösung innerhalb der Capillarräume, und Oberflächenattraktion seitens der die Capillarwandungen begrenzenden Micellen zu Stande kommt; eine chemische Färbung eine solche, bei der vor allem die Verankerung der beiderseitigen entsprechenden haptophoren Gruppen in die Erscheinung tritt, auf denen chemischer Charakter und chemische Election des Farbstoffes, sowie die allgemeine chemische Chromatophilie des Gewebe beruht. Wie chemische Färbungen im hohen Grade unecht und zwar schon physikalisch unecht sein können, so können physikalische Färbungen unter besonderen Umständen selbst chemischen Farblösungsmitteln Widerstand leisten, indem diese damit, ähnlich wie z. B. Säuren für saure Farbstoffe zu Verstärkern der Färbung werden, die für Spaltung des Farbsalzes (S. 210) oder chemische Bindung des färbenden Princips fehlende Acidität resp. Basicität erst liefern. (Nachträgliche Beizung s. u. S. 134).

Die Tinctorialkraft (T.-K.) eines Farbstoffes wird nun gemessen durch die Stabilität der Vereinigung zwischen Färbesubstrat und Farbstoff, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die Farbe aus dem gefärbten Präparat durch ein bestimmtes Extrahens ausgezogen wird, ist das directe Maass der Färbekraft dieses Farbstoffes, rücksichtlich dieses Extrahens. Die Farbstoffe, welche schnell extrahirt werden, haben demnach ein geringeres Färbevermögen als diejenigen, welche länger resistiren.

Wendet man das Entfärbungsmittel nun nicht nach der Färbung, sondern zugleich mit dem färbenden Farbstoff an, und nehmen wir ein chemisch wirkendes Mittel wie die Essigsäure, so ist die in angesäuerter Lösung basischer Farbstoffe erzielte, also gewissermassen progressive und directe Färbung, sagen wir

der Mastzellengranula, unabhängig von der Dauer des Färbungsactes, nur wenig abhängig von der Concentration der Farblösung, aber direct abhängig (umgekehrt proportional) vom Säuregehalt. Dasselbe gilt von der Färbung der eosinophilen Granula in Eosin-Glycerin. Die bei der eigentlich progressiven, in rein wässeriger Lösung vor sich gehenden Färbung erzielte Intensität ist entsprechend ebenso direct abhängig von der Concentration der wässerigen Farblösung, d. h. eben ihrem Wassergehalt, aber auch von der Zeit ihrer Einwirkung. Fügt man also das physikalische (Glycerin, Alkohol) oder chemische (Säure) Entfärbungsmittel der Farblösung selbst gleich hinzu, so wird das Entfärbungsmittel gleichzeitig zum Farblösungsmittel. Wie die Färbung unbedingt Wassergehalt der Farblösung voraussetzt, so ist auch die Entfärbung nur durch wässerige Mittel möglich. Völlig absoluter Alkohol löst die Farbstoffe nicht, kann sie daher höchstens dann extrahiren, wenn das Gewebe selbst noch genügend Wasser enthält. Indem so das Entfärbungsmittel zum farbstofflösenden Menstruum wird, kommen auch hier die physikalischen Gesetze über Lösungen, Diffusion, Osmose und Concentration in Betracht, und sowohl für die directen, wie indirecten substantiven Färbungen, d. h. sowohl für die progressiven Färbungen, wie für die regressiven Entfärbungen, bezw. für die bei beiden zu Tage tretende Echtheit, als Ausdruck der tinctoriellen Kraft der betreffenden Farbstoffe, gelten die gleichen Factoren und Gesetze.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass die tinctorielle Kraft eines Farbstoffs ebenso wie die Echtheit seiner Färbungen eine durchaus relative Grösse ist, dass, abgesehen von dem massgebenden mechanischen Verhalten des betreffenden zu färbenden Gewebes, auch das specielle Verhalten des Farbstoffs zu seinem Menstruum in Betracht gezogen werden muss. Je nach dem physikalischen Verhalten der Intermicellarspatien ist die Echtheit und Tinctorialkraft irgend eines in einem bestimmten Menstruum, etwa Wasser, gelösten Farbstoffs eine verschiedene, und umgekehrt, ein stets gleichbleibendes Substrat (wie in der industriellen Färberei) als Massstab vorausgesetzt, ist die Echtheit des Farbstoffs wieder entsprechend seinem Verhalten zu den verschiedenen Lösungs- und Entfärbungsmitteln eine verschiedene. Eine absolute Resistenz gegenüber Entfärbungsmitteln dürfte

wohl kaum existiren. Der Farbstoff, der durch Alkohol nicht ausgezogen wird, wird fraglos mit der Zeit durch angesäuerten Alkohol ausgezogen.

Ein basischer Farbstoff färbt nun (basophile Materie) um so echter schlechthin, je mehr basische Gruppen, ein saurer (oxyphile) entsprechend, je mehr saure Gruppen er hat. Dieses Gesetz ist in dieser Form aber nicht allgemein giltig. Einmal kommt es auch hier auf die Natur des Substrats an, insofern als ein stark basischer Farbstoff stark basophile Materie echter, als schwächer basophile, oder gar oxyphile Materie färbt; ferner gilt es z. B. schon nicht für Sulfofarbstoffe; und schliesslich ist häufig weniger die Zahl der Gruppen, als die moleculare Anordnung (Ringform) massgebend für die Echtheit. Soweit aber immerhin auch die chemische Constitution die Echtheit eines Farbstoffs beeinflusst — und sie thut es fraglos — ist es gar nicht einmal im wesentlichen immer die innige chemische (säurefeste) Verbindung, die sich durch die Constitution zu erkennen giebt, sondern häufig nur die physikalische. Viele haptophore Gruppen z. B. vergrössern das Mol.-Vol. derart, dass dadurch, ähnlich wie auch durch die Ringbildung, das Diffusionsvermögen herabgesetzt wird. Umgekehrt nimmt mit der Zahl der sauren (chemisch wirksamen) Sulfogruppen die Wasserlöslichkeit und Diffusibilität zu u. s. f. (s. S. 60 ff.) Man wird also in jedem Fall physikalische Echtheit bezw. Unechtheit von einer chemischen genau zu unterscheiden haben, wobei nochmals betont sein möge, dass eine chemische Färbung, d. h. chemisch verankerter Farbstoff, sehr wohl physikalisch und chemisch unecht sein kann, und wobei nochmals daran erinnert sein möge, dass nur in ganz bestimmten Fällen physikalische und chemische Echtheit parallel laufen (s. S. 75).

Vor der Hand wollen wir erst nur von der physikalischen Echtheit, bezw. der Färbung und Entfärbung der Farbstoffe in wässerigen, glycerinigen u. s. w. Lösungen, als dem einfacheren Falle, reden und sehen, welche Schlüsse wir aus derselben auf die Natur der Gewebe überhaupt ziehen können.

Setzt man ein und dasselbe färberische Substrat, d. h. eine bestimmte tingible Oberfläche mit einer bestimmten Menge von Capillaren bestimmter Enge bei einem bestimmten Grade von

physikalischer Fixation voraus, so kann man auch selbst dann noch nicht sagen, dass etwa ein mittlerer Wassergehalt oder mittlere Dichte des Substrates stets die echtesten Färbungen mit allen Farbstoffen gewährleistet. Je nach dem angewandten Farbstoff wird die Färbung, sei es, dass sie physikalisch, sei es, dass sie eine chemische ist, eine physikalisch verschieden echte sein; ein und derselbe bindegewebige Häutchen färbt sich in Methylenblau sehr unecht, in Vesuvin echt; frische (überlebende) Kerne werden durch Methylgrün (und Essigsäure [Strassburger]) sehr unecht, durch Vesuvin (und Essigsäure [E. Neumann]) so echt gefärbt, dass man das Präparat sogar in Glycerin aufbewahren kann. Es scheint jedoch, als ob man mit einer gewissen Berechtigung sagen darf, dass bei Anwendung von bloss physikalisch wirkenden Extrahentien weitporige Materie von grossmolecularen dunklen Farbstoffen echter gefärbt wird als von leicht diffundirenden, kleinmolecularen, hellen, und ebenso engporige, dichtgefügte Materie von hellen und gelblichen Farbstoffen echter als von dunklen. Jedenfalls wird ein und dieselbe Materie mittlerer Porenweite bei einfach physikalischer Fixation von dem Farbstoff im Ganzen echter gefärbt, der das grössere Mol.-Vol. hat, da die Oberflächenattraction hier eine stärkere ist. In weitporiger Materie haften die kleinen Moleküle heller Farbstoffe nicht so fest; sie diffundiren leicht wieder heraus. Umgekehrt färbt in wässriger Lösung ein und derselbe Farbstoff von zwei Substraten dasjenige am physikalisch echtesten (natürlich kann es sehr wohl eine chemische Färbung sein) für dessen Porenweite er das adäquateste Mol.-Vol. hat.

Man wird also nur sagen dürfen, dass eine Materie, die sich als mit einem dunklen Farbstoff physikalisch echt gefärbt erweist, dem Mol.-Vol. des Farbstoffs entsprechend adäquate, d. i. weite Porenräume haben muss, d. h. man wird aus der T.-K. eines Farbstoffes und der Echtheit seiner Färbung auch bei maximaler Entfärbung in physikalischen Extrahentien nur einen Schluss über die physikalische Structur des Substrats ziehen dürfen.

Man kann zu diesem Zwecke zwei Farbstoffe in ein und demselben Lösungsmittel an demselben Substrat prüfen: in Glycerin färbt Picrinsäure oxyphile α-Granula unecht, saures Aurantia echt, nicht weil es im Gegensatz zur Picrinsäure sechsfach nitrirt und dadurch stärker chemisch gesäuert, sondern weil es durch die vermehrte Gruppenzahl nunmehr physikalisch fast wasserunlöslich geworden, für die weiten Poren der Granulationen adäquates Mol.-Vol. besitzt; oder man kann einen Farbstoff in dem gleichen Lösungsmittel an zwei Substraten probiren: in Glycerin färbt Picrinsäure oxyphiles Hämoglobin echt, α-Granula unecht; erstes hat dem Mol.-Vol. des Farbstoffs entsprechend enge, letztere haben zu weite Poren. Schliesslich färbt Picrinsäure oxyphile α-Granula zwar in wässriger, aber nicht in glyceriniger Lösung, weil der helle, kleinmoleculare Farbstoff sofort aus den für ihn zu weiten Poren herausdiffundirt. Hieraus folgt, dass die α-Granula für Aurantia adäquatere Poren als für Picrinsäure haben, und ihre Capillarräume weiter als die des Hämoglobins sind.

Da wir nun weiter gesehen haben, dass saure (dunkle grossmoleculare) Farbstoffe, wie Bordeaux und Indulin, basophile Kerne selbst in glyceriniger Lösung chemisch relativ echt (physikalischecht) färben (s. u. S. 143), basische helle (diffusere und leichter diffundirende) Farbstoffe, wie Auramin und Methylgrün, aber selbst in concentrirter wässeriger Lösung unecht, so ist die blosse Bestimmung der tinctoriellen Energie der Farbstoffe, ihre physikalische Echtheit, auf jeden Fall als Mittel zur Erforschung der chemischen Natur des Objects im Allgemeinen zu verwerfen, d. h. Differenzirungen, die auf diesem Princip beruhen, und wenn es auch chemische Färbungen sind, haben keinen Werth als microchemische Reactionen. Die Echtheit einer Färbung kann demnach, ein und dasselbe (physikalische) Lösungs- und Entfärbungsmittel vorausgesetzt, mit Sicherheit in Bezug auf den Farbstoff nur über sein besonderes Verhalten zu dem betreffenden Entfärbungsmittel, sein Diffusionsvermögen, diosmotisches Aequivalent, Lösungscoefficienten etc., in Bezug auf den Gewebstheil nur über gewisse mechanische Eigenschaften desselben Auskunft geben; directe generelle

Affinitätsbeziehungen zwischen Farbstoff und Färbesubstrat sind aber aus der physikalischen Echtheit einer Färbung und aus Differenzirungen, die auf dieser beruhen, nicht ohne Weiteres zu erschliessen.

Wir hörten, dass die Echtheit einer Färbung gemessen wird durch die Grösse der Resistenz gegenüber Entfärbungsmitteln, und unterschieden, je nach der Natur der letzteren, eine physikalische von einer chemischen. Diese Echtheit bedeutet aber weiter nichts, wie den grösseren oder geringeren Grad der Anziehungskraft zwischen den Micellen (Molekülen) des Gewebes und denen des Farbstoffs. Wir nahmen bisher ohne weiteres an, dass diese von den Micellen ausgeübte Anziehung und Vereinigung mit den Farbstoffmolekülen eine chemische sei, und trennten sie von der Imbibition und der Retention der Farbstofflösung in den Capillaren; doch giebt es viele gewichtige Gründe, die wir im Capitel V näher kennen lernen werden, nach denen das Zustandekommen jeder Färbung mindestens auch auf physikalische Oberflächenattraction seitens der Micellen bezogen werden muss. Setzen wir den Fall, beides sei möglich, eine chemische und eine physikalische Bindung der Farbstoffmoleküle seitens der Gewebsmicellen, dann ist zum Zustandekommen einer Färbung nöthig, einmal dass die Materie porös und in gewissem Grade wasserhaltig, und dass der Farbstoff, i. e. ein gefärbter Körper mit chemisch wirksamen Gruppen, in gewissem Maasse wasserlöslich ist; ferner, wenn sich die Capillaren des Gewebes mit der Farblösung füllen, dass die die Capillaren begrenzenden Gewebsmicellen die Moleküle des Farbstoffs entweder physikalisch durch Oberflächenattraction retiniren, oder sie chemisch durch ihre Affinität, i. e. Verankerung der chemischen Gruppen binden. Je nach dem Grad der Innigkeit dieser physikalischen Bindung (Färbung) wird sie dem Wasser, Glycerin oder Alkohol Widerstand leisten, und je nach der Stabilität der chemischen Vereinigung der Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure. Ist also die Färbung mit basischem Farbstoff physikalisch unecht, so wird die aufgenommene freie Farbbase durch Wasser entfernt werden, ist sie chemisch unecht, so wird sie mit der entfärbenden Säure leicht ein lösliches Salz bilden.

Eine physikalische Färbung ist eine solche, bei der vor-

wiegend die Oberflächenadsorption in die Erscheinung tritt, obgleich selbstredend gleichzeitig mitwirkende chemische Factoren dabei nicht ausgeschlossen sein brauchen. — Eine chemische Färbung hingegen ist eine solche, bei der es augenfällig ist, dass wesentlich chemische Bindung zwischen Farbstoff und Gewebe stattfindet.

Physikalisch echt ist eine Färbung, die sich durch Wasser, Alkohol, Aceton, Glycerin nicht beseitigen lässt; chemisch echt eine solche, die der Essig- und Salzsäure widersteht.

Physikalische Färbungen sind z. B. die Ueberfärbungen (mechanische Imprägnation) der oxychromatischen Kernbestandtheile mit dunklen basischen Farbstoffen; chemische Färbungen sind dagegen die Färbungen der Mastzellenkörner mit Methylviolett, der Kerngerüste mit Methylgrün oder Alauncarmin.

Eine chemische Färbung kann chemisch echt sein, wie die genannte Färbung der Mastzellenkörner, der Centrosomen mit Eisenhämatoxylin, braucht es aber durchaus nicht zu sein. Die Färbung der eosinophilen Körner in Eosin ist glycerinecht (Säuren zu sauren Farbstoffen hinzugesetzt wirken nicht entfärbend, sondern verstärkend). Die Färbung der Kerne mit Methylgrün ist nicht einmal besonders wasserecht. Dies kann daran liegen, dass die betreffende vorhandene chemische Verbindung schon durch Wasser dissociirt wird, oder der betreffende Farbstoff für die Poren der ihn chemisch bindenden Materie zu kleines Mol.-Vol. besitzt.

Desgleichen brauchen vorwiegend physikalische Färbungen (z. B. stark oxyphiler Materie mit basischen Farbstoffen) nicht etwa physikalisch unecht zu sein; auch sind sie oft nicht bloss physikalisch echt (natürlich bloss in Bezug auf ein bestimmtes Extractionsmittel, da ein stärkeres hier ihre Unechtheit bezeugen würde), sondern können sogar chemisch echt sein, da nachträglicher Zusatz von Säuren leicht, wie eine Beize, die vorher etwa fehlende Acidität des Gewebes ersetzen könnte.

Färbungen, die sich als einfach physikalisch echt erweisen, erweisen sich meist, bei Anwendung eines stärkeren chemischen Lösungsmittels, als chemisch unecht. In anderen Fällen besteht neben höchster physikalischer auch chemische Echtheit, so bei allen Beizenfärbungen und den früher erwähnten Fällen (S. 75), in denen die Constitution der Farbstoffe (die Zahl und Art ihrer

Gruppen, ferner bei basischen Farbstoffen Ringbildung durch elektronegativen Sauerstoff oder Schwefel), gleichmässig starke physikalische und chemische Echtheit (für mittelweitporige basophile Materie) verbürgt. Hiernach sind also die glycerinechten Färbungen der oxyphilen α-Granula in Aurantia und Eosin, und die alkoholechten Färbungen der Kerne in basischem Thionin auch chemische und zugleich chemisch echte. Dort sind hoch constituirte, stark saure und schwer lösliche Farbstoffe mit stark oxyphiler, weitporiger Materie, hier ein dunkler, schwer löslicher, ringförmiger basischer Farbstoff mit basophiler, weitporiger Materie verbunden. In einigen wenigen Fällen scheint trotz chemischer Echtheit physikalische Unechtheit zu bestehen, so bei der Färbung der Mastzellenkörner im Methylviolett (s. S. 95). Vielleicht würden diese sich, die erythrophil sind (s. u. S. 201), mit einem der Porosität adäquateren rothen Farbstoff auch physikalisch echt färben.

War nun eine Färbung ausserordentlich glycerin- und alkoholfest, wird sie aber schon durch schwache verdünnte Säuren leicht beseitigt, so dürfte der Schluss vielleicht gerechtfertigt erscheinen, dass hier überhaupt keine, oder nur sehr geringe chemische, dagegen nur, oder vorwiegend physikalische Bindung (Absorption) stattgehabt hat.

Wenn also auch gewöhnlich bloss physikalische Färbungen (Bindungen) schon durch physikalisch wirkende Mittel mehr oder weniger leicht beseitigt werden, chemische aber zumeist chemischer Mittel hierzu benöthigen, so darf man doch nicht allgemein sagen, dass alles, was durch physikalische Mittel entfärbt wird, auf blosser physikalischer Bindung beruht. Da wir Grund haben, anzunehmen, dass bei der Färbung weder einseitig nur chemische, noch bloss physikalische Kräfte thätig sind, sondern wahrscheinlich (s. Cap. V) beide in Betracht kommen, so ist es klar, dass ein aufgenommener, also chemisch ebenso gut wie physikalisch gebundener Farbstoff, wenn sein Mol.-Vol. der Porenweite das Substrat nicht adäquat ist, die Oberflächenattraction also nur schwach wirkt, schon durch blosse physikalische Mittel entfernt werden kann (Kernfärbung mit Methylgrün). Ebenso ist es klar, dass ein neben der chemischen Verankerung vorwiegend, oder gar nur physikalisch gebundener, stark basischer Farbstoff aus oxyphiler Materie durch Essigsäure leicht

und völlig entfernt wird, mag es physikalisch noch so stark gebunden gewesen sein (Kernfärbung mit Indulin seifenunecht). Immerhin kann man sagen, dass eine Färbung, die nicht auf physikalische, wohl aber chemische Entfärbungsmittel reagirt, allerdings vorwiegend auf physikalischer, daneben sicher aber auch auf chemischer wennschon chemisch unechter Bindung beruht, während eine Färbung, die nur auf physikalische Mittel reagirt, wesentlich eine physikalische, wennschon unechte Färbung repräsentirt (s. u. S. 194, 195). Umgekehrt können Chemikalien nämlich auch, falls nur physikalische Bindung vorlag, nachträglich angewandt, bisweilen nicht entfärben, sondern zu Befestigern der Färbung werden, d. h. jetzt auch chemische Bindung veranlassen, wie Säuren für saure Farbstoffe gegenüber schwach oxyphiler Materie, Alkalien für Methylgrün bei schwach basophiler Materie etc., worüber wir im Capitel IV gelegentlich der Beizen noch näheres erfahren werden. Ebenso können physikalische Einwirkungen (stärkere Fixation) die chemische Bindung der Farbstoffe unterstützen, indem zu der chemischen Echtheit nun auch noch eine physikalische hinzukommt. Auch hieraus ergiebt sich also, dass Färbungen, die auf differenzirenden physikalisch oder chemisch wirkenden Eingriffen beruhen, über die allgemeine chemische Chromatophilie des Gewebes schon deshalb nicht auszusagen geeignet sind, weil aus ihnen nicht einmal mit Sicherheit hervorgeht, ob die Farbstoffbindung überhaupt wesentlich eine chemische war oder nicht. Aus der Echtheit einer Färbung schlechthin lässt sich also ein Schluss auf den allgemeinen Chemismus des Substrats nicht ziehen, war die Echtheit aber eine physikalische, so sind dagegen Schlüsse auf das allgemein mechanische Verhalten des Substrats gerechtfertigt, so, dass wir sagen können, das Mol.-Vol. des physikalisch echt färbenden Farbstoffes ist der Porenweite der Materie adäquat.

Nur in einem ganz bestimmten Sinne könnte man vielleicht auch aus der tinctoriellen Energie und Echtheit eines Farbstoffs nicht bloss physikalische, sondern auch gewisse chemische Folgerungen ableiten, nämlich dann, wenn man eben von chemischen Entfärbungs- und Extractionsmitteln (Säuren) Gebrauch macht, es sich also um die chemische Echtheit (basischer Farbstoffe)

handelt. Ist das betreffende gefärbte Substrat ausserdem nur physikalisch fixirt, nicht gebeizt, so würden diese Schlussfolgerungen sogar über die natürliche chemische Affinität des Substrats gewisse Auskunft geben können. Das Verhalten des Farbstoffes zu den physikalischen Extrahentien giebt nämlich Aufschluss bloss über seine physikalischen Löslichkeitsverhältnisse, sein Diffusionsvermögen sowie über die micelläre Architektonik des Substrats. Die Wirkung der Säure auf den Färbungsact dagegen ist insofern eine chemische, als z. B. etwa eine von schwach saurem (basophilen) Gewebe aufgenommene Farbbase eventuell von der stärkeren, bei der Entfärbung verwandten Säure an sich gerissen wird und mit dieser eine stabilere Verbindung eingeht. War das Substrat also stark basophil und hatte der Farbstoff stark basische Eigenschaften, so ist die Verbindung beider eine ausserordentlich innige und säurefeste. Solche säureechten chemischen Verbindungen sind z. B. die Lacke, welche die Farbstoffe mit Beizen geben. Beizen werden nämlich gerade dort angewandt, wo das Gewebe keine oder keine ausreichende natürliche Affinität zu dem betreffenden Farbstoff hat. Z. B. Carminsäure ist ein saurer Farbstoff. Um mit ihm basophile Kerne zu färben, muss man letzteren basische (oxyphile) Eigenschaften verleihen. Man beizt mit basischen Metalloxyden (Alaun etc.). Kernfärbungen in Alaun- oder Boraxcarmin sind salzsäureecht. Hier liegen wirkliche chemische Verbindungen vor, und man kann schliessen, dass die Vereinigung zwischen den gebeizten Kernen und dem Carmin eine sehr feste ist, dass also die alaunisirten Kerne sehr stark oxyphil, d. h. stark basisch sind. Ebenso verleiht man dem oxyphilen = basischen Cytoplasma durch Gerbsäure saure Eigenschaften, um es mit basischen Farbstoffen chemisch echt (säureecht) zu tingiren. Allerdings gelten diese Schlüsse nur für die gebeizten Gewebe, sagen in diesem Falle directes über die natürlichen chemischen Verhältnisse nichts aus; ist es doch klar, dass die Beize sowohl einem Gewebe qualitativ eine ganz neue, der natürlichen entgegengesetzte Affinität verleihen, als auch die natürliche bloss quantitativ steigern kann. Per analogiam darf man aber schliessen, dass dort, wo ungebeizte Materie säureecht gefärbt erscheint (Mast-

zellenkörner in Methylviolett) die natürlichen sauren (basophilen) Eigenschaften des Gewebes stärker sind als die der differenzirenden Essigsäure.

Somit erlaubt die chemische Echtheit, bezw. eine histologische Färbung, die auf dieser beruht, zwar keinen Schluss auf die allgemeine Chromatophilie des Gewebes, wohl aber, wenn letztere vorher eruirt ist, einen Schluss auf den Grad derselben. Hat man festgestellt, dass irgend ein Substrat basophil oder oxyphil ist, dann könnten Differenzirungen, die von der chemischen Echtheit Gebrauch machen, abgesehen von ihrem rein morphologischen Werth und Zweck, noch einen Schluss auf die Stärke dieser Basophilie etc. zulassen (s. u. S. 144).

Hierbei ist nun zu bedenken, dass ein schwach basischer Farbstoff, wie das Malachitgrün, unter Umständen schon als schwach saurer Farbstoff angesehen werden kann, und dass umgekehrt nicht absolut oxyphiles Plasma auch von gewissen basischen Farbstoffen in einem gewissen Grade schwach gefärbt werden kann. Hieraus folgt, dass ein stark basischer Farbstoff stark saures basophiles Gewebe [illegible] wird als ein schwach basischer, desgleichen, dass ein [illegible] stark saurer [illegible] als [illegible]

färbende, zu welchem Zweck aber vorerst die allgemeine Basophilie des Gewebes festgestellt sein muss. Von zwei oxyphilen Substraten ist ebenso das von einem stark sauren Farbstoff seifenechter gefärbte das stärker oxyphile.

Farbstoff	Substrat		
	absolut basophil	amphophil	absolut oxyphil
stark basisch . . .	sehr säureecht	mässig säureecht	ganz unecht oder gar nicht
schwach basisch . / schwach sauer . .	mässig säureecht	nur wenig säure- und seifenecht	mässig seifenecht
stark sauer. . . .	ganz unecht oder gar nicht	mässig seifenecht	sehr seifenecht

Histologisch hat es Ehrlich versucht, die Farbstoffe nach ihrem tinctoriellen Verhalten zu klassificiren. Er hat die basischen Farbstoffe in Bezug auf ihr Verhalten zu Mastzellenkörnungen, die sauren in Bezug auf ihr Verhalten zu eosinophilen Körnungen geprüft. Unter den basischen ist die tinctorielle Kraft gegenüber der Entfärbung durch Alkohol eine sehr verschiedene und noch nicht näher im einzelnen untersucht, in Bezug auf Essigsäure schienen die gebräuchlichen und ausgesprochen basischen alle die gleiche chemische Affinität zu den γ-Körnungen zu besitzen, beziehungsweise von den Körnungen mit gleicher Zähigkeit festgehalten zu werden. Die sauren substantiven Farbstoffe theilt Ehrlich in vier Gruppen ein:

1. in die Nitrokörper;
2. in die der Fluoresceïne oder Phtaleïne, welche alle Carbonsäuren sind;
3. in die Sulfosäuren;
4. in die primären Farbsäuren und Oxyfarben, zu welchen auch die meisten natürlichen Farben, wie Hämatoxylin, Carmin und die Alizarine des Krapps gehören, die aber als Beizenfarben hier nicht in Betracht kommen.

Es zeigte sich nun, dass die eosinophilen Körner Substrate einmal von absoluter Oxyphilie sind, d. h. dass sie nur von sauren Farbstoffen gefärbt werden können, was z. B. beim

Hämoglobin nicht der Fall ist, ferner aber, dass sie auch von universeller Oxyphilie sind, d. h. mit jedem sauren Farbstoff der ersten 3 Gruppen in wässriger Lösung (wasserecht) gefärbt werden können, was beim oxyphilen Hämoglobin auch nicht der Fall ist, da z. B. die dunklen Sulfosäuren hierzu nicht im Stande sind.

Schliesslich hat Ehrlich die tinctorielle Energie der Farbstoffe der 3 ersten Gruppen an diesen eosinophilen Körnungen in Bezug auf das physikalische Extractionsmittel Glycerin erprobt, und konnte nun bei jeder der 3 Gruppen 2 Klassen unterscheiden, von denen die eine die α-Körner nur in wässrigen Lösungen echt zu tingiren im Stande ist, während die andere Klasse hierzu auch in concentrirten glycerinigen Lösungen fähig ist. Somit kaben in allen 3 Gruppen die Farbstoffe der zweiten Klasse die höhere Tinctorialkraft, die der ersteren das geringere Tinctionsvermögen, denn sie können α-Granula in glyceriniger Lösung garnicht oder nur unecht färben.

Was folgt nun aus diesem letzten Ergebniss für die Natur der α-Granula?

Dass der Färbungseffect nicht nur von der Natur des Farbstoffes und des Extractionsmittels, sondern nicht zum wenigsten auch von der der Materie abhängt, haben wir bereits erwähnt, da ja z. B. doch eine glycerinige Lösung, welche mit einem schwachen Farbstoff der Klasse 1 gesättigt war, oxyphile Granulationen zwar nicht, wohl aber das oxyphile Hämoglobin zu färben im Stande war; mit anderen Worten: diese Classification nimmt nur Bezug auf das Verhalten saurer Farbstoffe in glycerinigen Lösungen gegenüber den α-Granulationen. In Bezug auf ein anderes Prüfungssubstrat würde sich vielleicht eine andere Scala ergeben, bezw. es müsste, um die gleiche oder eine ähnliche Scala zu erhalten, ein anderes Extractionsmittel zur Anwendung gelangen.

Tinctorialkraft eines Farbstoffes und die physikalische Echtheit seiner Färbungen sind also abhängig von der Natur der zu färbenden Materie, aber stets nur von der physikalischen. Hat die gegebene Materie mittelweite Poren, so nimmt die Tinctorialkraft des Farbstoffes bis zu einem gewissen Grade proportional seinem Mol.-Vol. zu. Hat die Materie weite Poren,

so färbt von zwei Farbstoffen derjenige echter, der das grössere Mol.-Vol. hat. Ist von einer Materie bekannt, dass sie weitporig ist, und wird sie von einem Farbstoff physikalisch echt gefärbt, so kann man schliessen, dass dieser grosses Mol.-Vol. hat. Ist umgekehrt nur ein Farbstoff gegeben, der grosses Mol.-Vol. hat, so wird von zwei Materien diejenige von ihm am echtesten gefärbt, die die weitesten Poren hat. Ist von einem Farbstoff — und das ist das Gewöhnliche — bekannt, dass er grosses Mol.-Vol. hat, und färbt er eine Materie physikalisch echt, so kann man schliessen, dass dieselbe weitporig ist, hat der Farbstoff bloss relativ grösseres Mol.-Vol. als ein anderer, weniger echt färbender, so kann man schliessen, dass die mittelweitporige Materie für den echter färbenden Farbstoff die adäquatere Porenweite hat. Haben umgekehrt Farbstoffe von kleinem Mol.-Vol. relativ grosse T.-K., d. h. liefern sie physikalisch echte Färbungen, so kann man schliessen, dass die betreffende Materie sehr enge Poren hat. Man kann also nicht sagen, dass Farbstoffe von grossem Mol.-Vol. stets die absolut grösste T.-K. haben; ist die Materie engporig, so liefern auch sie unechte Färbungen. Die T.-K. des Farbstoffs ist dann am grössten, wenn sein M.-Vol. mit der Porenweite des Substrats übereinstimmt. Indessen, wo es sich um mittelweitporige Materie handelt, färben stets die Farbstoffe grösseren Mol.-Vol. echter als die hellen Farbstoffe, bezw. derjenige Farbstoff am echtesten, der das grösste Mol.-Vol. besitzt.

Nach diesem werden wir also aus Ehrlich's Färbeergebnissen auch nur einen Schluss über die physikalische Beschaffenheit der α-Granula ziehen dürfen. Zu dem Zwecke wollen wir uns nun diese Classification und die Farbstoffe, welche sogar in glycerinigen Lösungen so hohe tinctorielle Energie für α-Granula aufweisen, etwas näher ansehen.

Es ist diese Classification nun folgende:

Klasse 1. Farbstoffe von geringer tinctorieller Kraft, welche α-Granula nur in wässerigen Lösungen tingiren:

a) relativ schwächer saure Nitrofarben: Picrinsäure, Martiusgelb, Naphtylamingelb;

b) schwächer saure Fluoresceïne: Fluoresceïn, Chrysolin (Phenylfluoresceïn);

c) leicht und stark diffundirende Sulfosäuren:
   α) des Rosanilins und Malachitgrüns: S-Fuchsin, Säuregrün;
   β) des Amidoazobenzols: Echtgelb, Tropäolin, Orange, Mandarin.

Klasse 2. Farbstoffe höchster tinctorieller Kraft, welche α-Granula auch in glycerinigen Lösungen färben. Dieselben sind derartig angeordnet, dass in jeder Reihe jedes folgende Glied höheres Tinctionsvermögen zeigt als das vorhergehende:

a) stärker gesäuerte Nitrofarben: Aurantia;
b) stärker gesäuerte Fluoresceïne: Pyrosin J (Dijodfluoresceïn), Pyrosin R (Tetrajodfluoresceïn), Brom-Eosin, Methyl-Eosin, Coccin (Dibromdinitrofluoresceïn);
c) schwer diffundirende Sulfosäuren:
   α) des Azobenzol: Scharlach, Bordeaux, Ponceau;
   β) des Anilinblau: Wasserblau, S-Violett;
   γ) der Azine: Indulin, Nigrosin, Bengalin.

Aus dieser Classification ergiebt sich, dass die tinctorielle Kraft dieser sauren Farbstoffe und die auf ihr beruhende und durch sie erzielte Färbung in der That Function ihrer Constitution. In allen drei Gruppen a—c nämlich wird die Klasse 2 von den höher constituirten, die Klasse 1 von den einfacher gebauten Farbstoffen repräsentirt. In Klasse 2 befinden sich daher, ganz allgemein gesprochen, die dunkleren, in Klasse 1 die helleren Farbstoffe jeder einzelnen Reihe, was natürlich nicht besagt, dass nun die Farbstoffe in allen Gruppen jeder Klasse gleich nuancirt sein müssen (s. S. 20). In beiden Klassen sind vielmehr in toto die Farbstoffe der Gruppe a heller als die der Gruppe b etc., da die Nitrogruppe als Chromophor zu den einfachsten zählt. Während aber bei den Gruppen a und b das Tinctionsvermögen sichtlich proportional der Acidität zu sein und mit derselben zuzunehmen scheint, ist es bei der Gruppe c allein der Diffusibilität des Farbstoffes umgekehrt proportional, welches, wie wir in Cap. I (S. 43 ff.) gelernt haben, der Sulfurirung, d. i. der Acidität gerade umgekehrt proportional ist. Während bei a und b in jeder Klasse das folgende Glied nicht nur im Ganzen dunkler, sondern auch saurer als das vorhergehende ist, so dass die zur Gesammtheit der Klasse 2 gehörigen Farbstoffe dieser

Gruppen saurer sind, als die zu Klasse 1 gehörigen, ist bei den Farbstoffen sub c in den beiden Klassen solche Stufenleiter nicht vorhanden. Hier ist zwar auch das Molekül der Farbstoffe in der Klasse 2 grösser als das der c-Farbstoffe aus der Klasse 1, was aber kein Ausfluss der grösseren Acidität ist, ganz abgesehen davon, dass bei Sulfofarben die Nuance mit höherer Sulfurirung gar nicht zunehmen würde. Aus alledem geht hervor, dass die grössere oder geringere Acidität der sauren Farbstoffe, wenigstens für ihre physikalische Echtheit nicht allgemein massgebend, sondern nur etwas Accidentelles ist, und dass sich daher aus der Glycerinechtheit auch nur bei Nitrofarben und Phtaleïnen, sowie bei basischen Amidofarben, bei welchen allein diese Echtheit dem Grade der Acidität oder Basicität proportional ist, allenfalls ein mittelbarer Schluss auf das chemische Verhalten des Substrats ziehen lässt (s. S. 75). Aber auch bei diesen Farbstoffen kann der Schluss aus der physikalischen Echtheit auf die chemische Natur des Substrats nur ein sehr bedingter sein, da ja saure Nitrofarben und Phtaleïne u. U. auch adäquat poröse aber basophile Materie ziemlich glycerinecht färben könnten; dazu kommt, dass ein und dieselbe mittelweite Materie (α-Granula) gar nicht einmal von Nitrofarben und Phtaleïnen gleich glycerinecht gefärbt wird, sondern weniger echt von den gelben Nitrofarben, obwohl sie stärker sauer sind als die dunkleren Carbonfarben.

Man kann also nur sagen, dass die stark sauren Nitrofarben der Klasse 2 α-Granula echter färben als die weniger sauren Nitrofarben der Klasse 1, und die sauren Phtaleïne der Klasse 1 echter als die minder gesäuerten der Klasse 1. Aus der echten Färbbarkeit aber mit stärker sauren Nitrofarben und Phtaleïnen darf man noch nicht folgern, dass die betreffend Materie oxyphil oder womöglich von höchster Oxyphile ist. Dies wäre unrichtig. Die allgemeine Oxyphilie muss vielmehr auf einem ganz anderen, von uns noch weiter unten zu eruirenden Wege ermittelt werden. Aus unserem besagten Färbeergebniss, nach dem α-Granula sich nur mit grossmolekularen dunklen (sauren) Farbstoffen echt färben, folgt lediglich, dass sie relativ sehr weitporig sind, dass sie ein grosses Retentionsvermögen für diese Farbstoffe dem Glycerin gegenüber haben, resp. da sie

[illegible] glycerinigen Lösungen dieser Farbstoffe färben, dass sie ein starkes Farbstoffaufnahmevermögen für diese Farbstoffe besitzen, von kräftiger Tingibilität sind. (Ueber grosse Tingibilität s. S. 155.) Die physikalische Echtheit der Färbung mit starker sauren Nitro- oder Carbonfarben lässt demnach einen allgemein gültigen Schluss nur über die physikalische Beschaffenheit der gefärbten oxyphilen Materie, über ihre allgemeine Chromatophilie aber nur einen sehr bedingten zu. Hat man nämlich zuvor die allgemeine chemische Chromatophilie festgestellt, dann ergiebt die grössere oder geringere physikalische Echtheit mit stärker oder schwächer sauren Nitro- und Carboxylfarben allenfalls einen Maassstab für den Grad der sauren Oxyphilie. Das Gleiche gilt [illegible] basischen Anilinfarben, bei denen das einfach con[illegible] Malachitgrün ungleich schwächer basisch als [illegible] Sicherer wird der specielle Grad [illegible] Basophilie, wenn die allgemeine chemische [illegible] festgestellt ist, durch Ergründung [illegible] festgestellt [illegible] Extracts [illegible] Extraction [illegible] [illegible] Einfluss der [illegible] Nuance [illegible] Einfluss des [illegible] dass eine basophile [illegible] haben, ob sie [illegible] oder [illegible] Ergebnisse liefert.

[illegible] sauren Wasser[illegible] [illegible] daher [illegible]

weiter unten zu besprechenden Methoden erst die allgemeine chemische Chromatophilie überhaupt eruirt werden, d. h. constatirt werden, ob die Materie überhaupt basophil oder oxyphil sich verhält.

Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass gerade aus unserer Classification der sauren Farbstoffe deutlich hervorgeht, dass eben die dunklen und grossmolecularen Repräsentanten nicht nur die relativ echtest färbenden, sondern auch die am schwersten diffundirenden und am schwersten löslichen sind; nur ist daran festzuhalten, dass zwar die Farbstoffe der Klasse 2 im Ganzen schwerer löslich sind, als die der entsprechenden Gruppen in Klasse 1, dass aber die Farbstoffe der Gruppe c als Sulfosäuren eigentlich relativ leicht löslich sind, obwohl sie dunkler nuancirt erscheinen (Wasserblau), als die gelben Nitrofarben der Gruppe a, von denen das sechsfach nitrirte Aurantia in Wasser fast gar nicht löslich erscheint. In den einzelnen Gruppen aber sind, was nicht wunderbar erscheinen kann, die dunkleren Farbstoffe oft nur (Anilinblau) in den stärkeren Lösungsmitteln (Alkohol), nicht in Wasser löslich, und auch von hellen gelben Farbstoffen, den Nitrokörpern, ist ja, wie erwähnt, die Trinitrofarbe, Picrinsäure in Wasser, die dunklere Hexanitrofarbe, Aurantia bloss in Alkohol löslich. Nicht jede Spritfarbe braucht oder muss also blau sein, nur sind sie von gleichartigen Farben die relativ dunkelsten. Die schwer löslichen Oxy- und Carbonfarben sind sogar Beizenfarben, und die unlöslichen geben sogar die echtesten, dunkelsten und unlöslichsten Lacke.

Unsere Classification zeigt ferner, dass wässrige Lösungen der Farbstoffe aus Klasse 2, soweit sie wasserlöslich sind, im ganzen intensiver als glycerinige färben müssen, weil letzteres Menstruum einen höheren Extractionscoefficienten hat. Eine wässerige Lösung von Pyrosin färbt Kerne sehr intensiv, eine glycerinige hingegen schwach, während beide Lösungen α-Granula gleichmässig intensiv färben. Will man also ein unbekanntes Object auf Vorhandensein von α-Granula prüfen, so nehme man als Reagens eine glycerinige Lösung eines der schwächer tingirenden Pigmente aus Klasse 2 (Pyrosin); will man aber an einem Präparat auch andere Dinge sichtbar machen, so nehme man eine glycerinige Lösung der stärker tingirenden Pigmente aus Klasse 2 (Eosin) oder eine concentrirte wässrige Lösung

der schwächeren Pigmente aus Klasse 1, etwa S-Fuchsin. Will man die eosinophilen Körnungen beim Kaninchen allein ohne die pseudoeosinophilen und indulinophilen darstellen, so bediene man sich einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Säurefuchsin. Will man in einem Präparat nur die Mastzellen isolirt darstellen, so nehme man eine Lösung von Kresylviolett in 8 proc. Essigsäure. Will man auch anderes, etwa Kerne zur Darstellung gelangen lassen, so löse man das Kresylviolett nur in 1 proc. Essigsäure.

Hiernach färben glycerinige Lösungen der Klasse 1 gar nicht oder sehr unecht, wässerige Lösungen der Klasse 1 und glycerinige der Klasse 1 etwa gleichmässig gut und ausreichend, wässerige Lösungen der Klasse 2 übermässig intensiv.

Was die Unterschiede in der Färbbarkeit der eosinophilen Granula von der des Hämoglobins anbetrifft, so erwähnten wir bereits gelegentlich, dass sich erstere gleichmässig mit allen sauren Farbstoffen beider Klassen, aber keineswegs mit basischen färben lassen, Hämoglobin dagegen lässt sich auch mit basischen Farbstoffen anfärben, nimmt von sauren aber nur die helleren gelben, grünen und rothen, aber nicht oder schlecht die blauen Nuancen 2c β, γ auf. Schliesslich lassen sich die α-Granula in glyceriniger Lösung nur mit den sub 2 angeführten dunklen, das Hämoglobin auch mit den sub 1 angeführten hellen Farbstoffen färben. Das Hb ist also einmal engporiger, hat dann aber auch noch einen Gehalt an paraoxyphiler (basophiler?) Substanz.

Nach vorstehenden Ausführungen ist es auch verständlich, weshalb basisches Methylgrün, obwohl es eine so hochgradige chemische Affinität zum Nucleïn besitzt, selbiges doch physikalisch so unecht färbt, während die Färbung mit violettem und obendrein ringförmigem basischem Thionin sogar gegen Alkoholeinwirkung resistent bleibt. Methylgrün hat eben für die intermicellaren Chromatincapillaren der Kerne zu kleines Molecularvolumen, Thionin hingegen adäquates. In gleicher Weise werden dichte pyknotische Kerne von rothem ringförmigen Pyronin und Safranin echter gefärbt, als von Gentianaviolett (s. u. S. 172).

Wir haben ferner gesehen, dass einmal nicht nur basische Farbstoffe auch oxyphile Substanz, saure auch basophile färben können, sondern, dass dabei sogar unter Umständen physika-

lisch echte Färbungen erzielt werden, wenn die angewandten der chemischen Chromatophilie incongruenten Farbstoffe der physikalischen Struktur congruentes Molekularvolumen haben. Das basische Methylviolett überfärbt leicht, d. h. es färbt auch ausser den basophilen Kernen oxyphiles Plasma, wenn schon physikalisch und chemisch sehr unecht. Dagegen färbt das basische Auramin, Vesuvin und die anderen hellgelben und rothen Farbstoffe das oxyphile Plasma oft physikalisch recht echt. Umgekehrt färben dieselben hellen basischen Farbstoffe basophile Kernsubstanz physikalisch sehr unecht, während selbige von den blauen sauren Farbstoffen, Wasserblau, Indulin erheblich echt, sogar glycerinecht, gefärbt werden. Hieraus ist zu folgen, dass die diosmotisch massgebenden Micellarspatien des Zellleibes dichter sind, als die wasserreicheren weiteren der Kerne. Trotzdem aber liegt kein Grund vor, weil diese echten Färbungen alle sich nach physikalischen Gesetzen vollziehen, chemische Momente der Färbung überhaupt zu leugnen. Der mikrochemischen Forschung kommt es auf die Echtheit garnicht an. Gerade hier werden die instructivsten Resultate oft durch höchst unechte Färbungen erhalten, durch Farbstoffe nämlich, die bisweilen sehr wenig ausgesprochenen basischen oder sauren Charakter haben, und daher mehr oder weniger in sich neutral zu sein scheinen.

Aus alledem folgt: Weitporige Materie wird am physikalisch echtesten von dunklen Farbstoffen gefärbt, basophile Materie am chemisch echtesten von basischen. Engporige oxyphile Materie wird von sauren Farbstoffen chemisch echter als von basischen, von hellen physikalisch echter als von dunklen gefärbt. Engporig basophile Materie (pyknotische Kerne) wird von hellen sauren Farbstoffen physikalisch echt, von dunklen basischen Farbstoffen nur chemisch echt gefärbt. Dunkle saure Farbstoffe geben nur eine schwache, lockere, oberflächliche, sehr unechte Färbung, helle basische dagegen (Vesuvin, Methylgrün, Auramin, Safranin) färben in jeder Hinsicht sehr echt.

Bevor wir nun zur Feststellung der allgemeinen mikrochemischen Reactionen der Gewebe übergehen, haben wir noch zwei Punkte kurz zu betrachten.

Wir erwähnten oben, dass bei progressiver Färbung die

sich zuerst färbenden Theile bei regressiver Entfärbung gewöhnlich am letzten entfärbt werden, d. h. sich als am echtesten gefärbt erweisen. Dies trifft nun keineswegs für alle Fälle zu. Sehr oft werden die Gewebstheile, in welche der Farbstoff zuerst und am leichtesten hineindiffundirt, bei Anwendung von differenzirenden Mitteln am schnellsten und leichtesten entfärbt, nämlich dann, wenn die Moleküle des (hellen) Farbstoffs sehr klein, zu klein für die weiten Poren des Substrats sind, die Flächenattraction bei dem zu geringen Seitendruck des Diffusionsstromes also nicht genügend zur Geltung gelangen kann. Umgekehrt ist das Retentionsvermögen der Gewebstheile mit relativ engen Poren gegenüber dunklen Farbstoffen mit grossen Molekülen, die einen grösseren osmotischen Druck ausüben können, ein besonders grosses. Hier hätten wir also den Fall, dass ein Farbstoff um so schwerer extrahirt wird, d. h. um so echter ist, je schwerer er eindringt. Es entspricht dies völlig den physikalischen Gesetzen der Permeabilität und Filtration von Flüssigkeiten. Es ist nämlich die Permeabilität der vierten Potenz des Porendurchmessers proportional, also um so kleiner, je kleiner die Porenweite und Korngrösse ist. Die beiden eben erwähnten Fälle, leichte Diffusion — schnelle und vollständige Entfärbung = grosse Unechtheit, und geringes Diffusionsvermögen — grosse Echtheit, sind also geeignet, verbindliche Schlüsse zuzulassen, aber nur solche, die sich auf die physikalische Beschaffenheit, die Dichtigkeit der Materie bei bekanntem physikalischen Verhalten der Farbstoffe beziehen, und umgekehrt auf die Moleculargrösse der Farbstoffe bei seiner mechanischen Structur nach bekanntem Substrat. Wenn demnach sich Kerngerüste mit gewissen dunklen sauren Farbstoffen relativ schwer anfärben, aber auch schwer entfärben, so folgt sicher jedenfalls daraus nur, dass diese Kerngerüste weite, dem Mol.-Vol. des Farbstoffs ziemlich entsprechende, aber doch hinter der Moleculargrösse etwas zurückbleibende Poren haben, ebenso wie ja die helle Picrinsäure in die weiten Poren der oxyphilen α-Granula in wässeriger Lösung leicht eindringt, sie aber trotz der adäquaten chemischen Natur sehr physikalisch unecht färbt.

Allein können aber weder das leichte Anfärben bei progressiver Färbung, noch die grosse Echtheit bei regressiver Fär-

bung verwerthet werden, um aus ihnen Schlüsse etwa über die Art der Farbstoffbindung, ob chemisch oder physikalisch, oder über die Natur der Materie zuzulassen. Bei regressiver Färbung haben wir schon gehört, dass hier die Echtheit erst nach Art der Entfärbungsmittel näher bestimmt sein muss. Erst wenn es feststeht, dass das Extrahens ein physikalisch wirkendes ist, kann aus dem Grade der Echtheit oder Unechtheit ein Schluss auf die mechanische Porenweite des Substrats gezogen werden, und nur wenn es sich um chemische Extractive handelt, ist allenfalls ein Schluss auf die Grösse der chemischen Basicität oder Acidität des Substrats berechtigt, vorausgesetzt, dass zugleich die chemische Natur des angewandten Farbstoffs in Rücksicht gezogen wird.

Ebenso ist bei progressiver Färbung das schnelle oder langsame Hineindiffundiren in die Gewebe allein noch kein Beweis für die Art der Farbstoffbindung oder die Natur der Substrate, sondern erst, wenn das Anfärben auch in glycerinigen oder angesäuerten Lösungen erfolgt, sind entsprechende beschränkte Schlüsse gerechtfertigt.

Halten wir aber die Ergebnisse der progressiven und regressiven Färbung zusammen, so kann man, für den einfachen Fall, dass es sich bloss um physikalische Lösungsmittel des Farbstoffs handelt, schliessen, dass dort, wo ein Farbstoff leicht anfärbt, aber auch schon durch Wasser schnell und vollständig entfärbt wird, chemische Bindung zwar nicht ausgeschlossen ist, jedenfalls aber die Porenweite des Substrats in physikalischer Hinsicht für das Mol.-Vol. des Farbstoffs zu gross ist (Kernfärbung mit Methylgrün), während selbige bei schwer zu Stande kommender, aber schliesslich sogar glycerinechter Färbung eher etwas zu klein, mindestens aber adäquat ist (Kernfärbung mit Indulin), wobei natürlich der Farbstoff ebenfalls zugleich auch chemisch gebunden sein kann.

Finden wir aber, dass ein Farbstoff leicht anspricht, dann aber selbst durch Alkohol nicht und selbst Säure schwer entfärbt wird (Kernfärbung mit Thionin), geht also leichte Permeabilität und Diffusibilität, mit grossem Imbibitions- und Retentionsvermögen (Echtheit) einher, d. h. ist die T.-K. dem Diffusionsvermögen der Farbstoffe nicht umgekehrt proportional, so darf

man nach Vorigem allerdings auch schliessen, dass in physikalischer Hinsicht Porenweite und Mol.-Vol. entsprechend sind, jedoch dürfte auch wohl der Schluss gestattet sein, dass es sich, obwohl keine Prüfung mit chemischen Entfärbungsmitteln vorliegt, doch auch wesentlich um eine chemische Anziehung und Bindung des Farbstoffs seitens des Substrats handelt. Dringt umgekehrt ein Farbstoff schwer und wenig ein, und wird er schon durch Wasser leicht und völlig wieder beseitigt (Plasmafärbung mit Toluidinblau oder Neutralviolett), so hat es sich nur um eine lockere, mechanisch oberflächliche Färbung gehandelt, sei es, dass in physikalischer Hinsicht die diosmotischen Micellarinterstitien den Farbstoff überhaupt nicht hineinliessen (Ueberfixation), sei es, dass völlige chemische Aversion vorlag, so dass z. B. die Immunität der weitporigen eosinophilen Granula gegen die Färbung mit hellen basischen Farbstoffen auf den Mangel adäquater chemischer Gruppen zurückgeführt werden muss. In diesem letzteren Fall wird also auch bei protrahirtester progressiver Färbung nur geringe Färbungsintensität erzielt werden, die demnach mit grosser Unechtheit zugleich vereint ist. Im ersten Fall dagegen wird man bei fractionirter progressiver Färbung schon nach kurzer Zeit, bevor der Farbstoff hinreichend in andere Substrate hat eindringen können, in den betreffenden Substraten eine ziemlich vollständige und intensive Färbung antreffen, die zugleich hochgradig echt ist. In diesem Fall ergiebt die Vereinigung von Intensität und Echtheit bei fractionirter Färbung einen eigenen Schluss, während aus der grossen Intensität allein nichts Besonderes folgen kann, da ja bei längerer Färbung auch Anderes ebenso intensiv oder intensiver sich färben könnte. Findet sich bei extremer Färbung grosse Intensität und Echtheit vereint, so erlaubt jede dieser Eigenschaften einzeln ihren eigenen Schluss; sie haben mit einander nichts zu thun, sind von einander unabhängig (s. u. S. 154—156). Halten wir also fest, dass leichtes Eindringen (schnelle Färbung) des Farbstoffs allein weder ohne Weiteres chemische Bindung voraussetzt, noch Echtheit der Färbung bedingt, und dass langsame, schwere Entfärbung (Echtheit der Färbung) allein ebensowenig ein Criterium für chemische Bindung abgiebt. Leichtes Eindringen allein setzt relativ weite Poren, Echtheit relativ enge Poren im Verhältniss zum Mol.-

Vol. des Farbstoffs voraus. Dringt ein Farbstoff leicht ein und färbt er zugleich echt und womöglich säureecht, so ist chemische Bindung anzunehmen.

Ist die progressive oder regressive Färbung eine fractionirte, d. h. unterbrechen wir den Färbungs- oder Entfärbungsact zu beliebiger Zeit, so wird das Färbeergebniss verschiedene Intensitäten der Färbenuance aufweisen. Das Gleiche wird der Fall sein, wenn wir die Färbung bis zum Extrem, oder das Differenziren mit demselben Extrahens weiter ad maximum fortsetzen; auch hier werden wir dieselben Differenzen in der Intensität der Farbnuancen vorfinden. Während bei progressiver fractionirter Färbung die einen Substrate schwach, die andern stärker gefärbt waren, sind jetzt bei extremer Ueberfärbung die vorher schwach gefärbten kräftig, die stark gefärbten noch stärker gefärbt. Was bei fractionirter Entfärbung noch übermässig kräftig erschien, ist jetzt bei maximaler Entfärbung mit demselben Extrahens genügend distinct und kräftig gefärbt, anders vorher stark gefärbtes erscheint jetzt matt, und vorher matt gefärbtes jetzt völlig entfärbt. Wofür spricht nun die grössere oder geringere Intensität einer Färbung, welche Schlüsse können wir aus solchen Intensitätsdifferenzen resp. aus Differenzirungen, die von diesem Princip Gebrauch machen, ziehen?

Wenn wir dasselbe Substrat mit 2 Farbstoffen färbten und mit nur einem Extrahens differenzirten, so zeigte die echtere Färbung dann, dass das Substrat dem Mol.-Vol. des betreffenden Farbstoffs adäquate Porenweite hatte. Oder aber wir setzten dasselbe Substrat nach seiner Färbung mit einem bestimmten Farbstoff der Einwirkung verschiedener Extrahentien aus und, wenn die Färbung auch den stärkeren Widerstand leistete, folgerten wir, dass die Porenweite des Substrats dem Mol.-Vol. des Farbstoffs adäquat war, indem ein Farbstoff, je dunkler er ist, um so schwerer selbst in starken Lösungsmitteln wie Glycerin und Alkohol löslich ist, helle Farbstoffe aber in allen physikalischen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich erscheinen. Hier aber handelt es sich darum, dass wir mehrere Substrate mit einem Farbstoff färben und dann ein stärkeres Extrahens einwirken lassen, oder auch gleich direct mit dem in diesem Ex-

trahens gelösten Farbstoff progressiv färben. Verfahren wir nach dem Princip der maximalen Entfärbung, zu welchem Zwecke wir erst in wässriger Lösung überfärben und dann regressiv ad maximum entfärben, oder färben wir mit dem in dem Extrahens gelösten Farbstoff sogleich progressiv ad extremum, so können wir das nachher ungefärbt Restirende als unecht gefärbt erklären (rücksichtlich des angewandten Farbstoffes und des angewandten Extrahens) und die oben angegebenen Schlussfolgerungen ziehen, nämlich, dass das unecht Gefärbte dem Mol.-Vol. des Farbstoffs weniger adäquate Porenweite besitzt, als das echt Gefärbte und gefärbt Gebliebene. Vergleichen wir nun die Resultate der progressiven Färbung in wässriger Lösung mit der regressiven Differenzirung in einem starken physikalischen Extrahens, so können wir ebenfalls, entsprechend den obigen Deductionen, sagen, dass dort wo die progressive Färbung völlig ausbleibt und auch regressiv alles völlig entfärbt erscheint (eosinophile Körner mit basischen Farbstoffen) entweder die Capillaren den Farbstoff gar nicht zu den Micellen hinzutreten liessen (physikalische Ueberfixation), oder den Micellen jede physikalische Attraction abging, oder chemische Aversion vorlag.

Dies wäre nun auf die Intensitätsdifferenzen zu übertragen, wo also die Färbung nicht überhaupt ausbleibt, sondern nur schwach ausfällt, mithin also nur geringe Neigung zur Farbstoffaufnahme, oder grosse Neigung zur Farbstoffabgabe vorliegt, sei es durch Schuld der inadäquaten Capillarweite, sei es in Folge Mangels genügender Anziehungskräfte seitens der Gewebsmoleküle. Ein entscheidender Schluss in dieser Beziehung lässt sich aber nur ziehen, wenn maximale Färbung bezw. Entfärbung vorliegt, und die Resultate beider verglichen werden. Wir schlossen, dass ein Substrat, bei regressiver maximaler Entfärbung mit einem Farbstoff echt gefärbt, mit einem anderen aber entfärbt, eine Capillarweite hat, die dem Mol.-Vol. des nicht aufgenommenen Farbstoffs inadäquat ist; wenn dasselbe Substrat aber auch bei progressiver Färbung den einen Farbstoff gar nicht aufnahm, dass eventuell auch mangelnde physikalische oder chemische Verwandtschaft des Farbstoffs (s. u. S. 210) vorliegt. Erscheint nun bei fractionirter Färbung oder Entfärbung das Substrat mit einem bestimmten Farbstoff schwach gefärbt, so

kann das alle möglichen Ursachen haben, es folgt so allein noch nichts bestimmtes daraus, da es bei stärkerer Färbung stark sich färben, bei starker Entfärbung aber als völlig entfärbt und unecht sich herausstellen könnte. (Leichte Diffusibilität bei weiten Capillaren und schwere Permeabilität bei engen Capillaren.) Erscheint aber das betreffende Substrat auch bei protrahirtester Färbung nur relativ schwach gefärbt, immerhin aber gefärbt, oder ist es auch bei nachheriger maximaler Entfärbung auch nicht völlig entfärbt, wenn schon nur schwach gefärbt, so dürfte man schliessen, dass die Bedingungen zur Aufnahme, sowie zur Retention des betreffenden Farbstoffs beide gleichmässig vorhanden sind, aber im Ganzen nur in geringem Maasse wirksam sein können. In diesem Fall ist die wenig intensive Färbung doch eine sehr echte. Statt progressive Färbung in wässriger Lösung und regressive Entfärbung in ihren Resultaten zu vergleichen, kann man auch progressiv mit sauren Farbstoffen in glycerinigen etc. oder mit basischen in angesäuerten Lösungen ad maximum färben. Die schwache Intensität als solche ist dann eben nicht bloss ein geringerer Grad der völligen Unechtheit, und nicht in erster Linie nur vom Verhältniss des Farbstoffs zum Lösungsmittel bezw. des Farbstoffmoleküls zur Porenweite abhängig. Im ganzen färbten, wie wir sahen, wässrige Lösungen der sauren Farbstoffe der Klasse 2 in derselben Zeit intensiver als glycerinige Lösungen von demselben Farbstoffgehalt und im letzteren Fall ist die Intensität der Färbung dann dem Glyceringehalt umgekehrt proportional; schliesst man aber den Einfluss der Zeit aus durch protrahirteste Färbungsdauer, so ist auch hier die bei progressiver Färbung erzielte matte Färbung eine hochgradig echte. Auch hier geht also Echtheit und Intensität nicht Hand in Hand.

Wiederholt man nun die progressive Färbung in wässriger Lösung mit anderen Farbstoffen und findet ein anderes Ergebniss, so ergiebt sich aus der Kenntniss der physikalischen und chemischen Natur der angewandten Farbstoffe, welche Factoren für das Färbungsergebniss massgebend waren. Erscheinen z. B. Bacillen mit einem rothen Farbstoff matter, mit einem violetten ebenso kräftig gefärbt, wie die Zellkerne, so liegt die Ursache für die matte Färbung wohl daran, dass die Capillaren der Bacillenleiber für den rothen

Farbstoff zu weit sind; war das Ergebniss gerade das entgegengesetzte, so ist die Schuld für die Mattfärbung mit dem violetten Farbstoff in den zu engen Capillaren zu suchen. Erscheinen aber Bacillen mit einem rothen oder violetten Farbstoff kräftig gefärbt wie die Zellkerne, mit einem andern rothen oder violetten Farbstoff aber nur matt gefärbt (s. u. S. 210), so wird im letzteren Falle eine zu geringe Avidität der die Capillaren der Bacillenleiber begrenzenden Moleküle gegenüber den Molekülen der betreffenden matt färbenden Farbstoffe anzunehmen sein. Färbt man schliesslich progressiv nicht mit wässrigen, sondern mit differenten Lösungen des Farbstoffs, so wird hier auch das Verhältniss des Lösungsmittels zum Farbstoff zu berücksichtigen sein, indem z. B. eine glycerinige Lösung von S-Fuchsin gewisse Substrate gar nicht, von Pyrosin schwach, von Eosin sehr intensiv färbt, bezw. eine alkoholige Lösung von Thionin intensiver wie eine von Methylviolett färbt.

Finden wir aber drittens — und dieser Fall umgreift das eigentliche Ziel der vorliegenden Betrachtungen —, dass bei Anwendung der verschiedensten Farbstoffe und Lösungsmittel zwar die betreffenden Bacillen und Zellkerne jedesmal vielleicht etwas verschieden intensiv gefärbt sind, jedesmal aber die Intensitätsdifferenz die gleiche ist, d. h. jedesmal etwa die Zellkerne stärker gefärbt erscheinen als die Bacillen, so dürfen wir folgern, dass die Ursache hiervon diesmal nicht an der Art der Moleküle oder Weite der Capillaren liegt, sondern vielmehr an der färbbaren Oberfläche, d. h. entweder an der Anordnung der Capillaren, dem Porenvolum, oder an der Grösse der umgebenden angrenzenden Gewebsmicellen. Sowohl in einem mit Eosin-Glycerin wie in einem mit wässrigem S-Fuchsin, und einem mit basischem Vesuvin gefärbten Blutpräparat sind die rothen Blutkörperchen stärker gefärbt als die Leiber der polynucleären Leukocyten; sowohl bei Indulin-, wie bei Methylenblau- und Alaun-Hämatoxylinfärbung sind die Kerne der rothen Blutzellen dunkler als die der weissen, die der Normocyten dunkler als die der Megalocyten. Ebenso sind in einem mit saurem Eosin, S-Fuchsin oder Aurantia gefärbten Blutpräparat die eosinophilen Granula stets dunkler und kräftiger gefärbt als das Hämoglobin; Vesuvin, Pyronin

und Methylenblau färben die basophilen Lymphocytenleiber stets intensiver als die Kerne (s. u. S. 159 u. 210). Die Ursache der schwächeren und matteren Färbung wird demnach die sein, dass die intermicellaren Capillarräume weniger dicht[1]) aneinander stehen, in der Raumeinheit also zu wenig von ihnen vorhanden sind, oder dass die die Farbstoffe bindenden Micellen zu gross sind, in der Flächeneinheit also ebenfalls eine zu geringe vorhanden ist. Der Zwischenraum zwischen den Capillaren kann durch zu grossen Wassergehalt oder durch nicht färbbares achromatophiles (paratinctorielles) Eiweiss ausgefüllt sein, ebenso kann die Oberfläche einer farbstoffspeichernden Gewebsmicelle im Ganzen gross (gequollen), ihr tingibler Antheil aber klein sein kann, wenn die farbstoffbindenden Moleküle durch Wasser oder schlecht färbbare albuminöse Substanz auseinandergedrängt sind. Mit anderen Worten, die Intensität der Färbung ist abhängig von der Grösse der tingiblen Oberfläche, d. h. der Menge der Intermicellarcapillaren bezw. der Menge der die Capillaren begrenzenden physikalisch oder chemisch den Farbstoff bindenden Micellen. Das Retentionsvermögen und die Aufnahmecapacität für die Farbstofflösung ist, wie die Filtration gelöster Körper, um so grösser, je grösser die aufnahmefähige Oberfläche, das Porenvolum und je kleiner die Porosität und Korngrösse ist. Ein eosinophiles Körnchen hat demnach entsprechend eine sehr grosse Oberfläche, sehr viel und dichte Capillaren etc. Es ist

1) Diese Dichtigkeit bedeutet also das Engebeieinander der Capillaren und ist zu trennen von der Dichtigkeit der Materie überhaupt. Das Engebeieinander der Capillaren bedingt grosse Intensität, die Engigkeit ihres Lumens aber grosse Echtheit der Färbung mit relativ hellen Farbstoffen. Es ist klar, dass beides oft neben einander vorkommen wird, da sowohl die Permeabilität für relativ grossmoleculare Farbstoffe um so kleiner, das Retentionsvermögen aber um so grösser ist, je kleiner die Korngrösse ist; dabei ist anfangs aber die Intensität bei schwerer Permeabilität und in Folge dessen grosser Echtheit gering, so dass geringe Intensität auch nicht stets ein Ausdruck für geringe Echtheit ist. Im übrigen sind enge aber weit von einander entfernte Capillaren denkbar, ebenso wie dicht bei einander liegende weite Capillarräume. Ein Beispiel für erstere Möglichkeit sind die Leiber hämoglobinarmer Erythrocyten, die aus einem glycerinigen Picrinsäure-Eosingemisch den ersteren hellen Farbstoff in matter Nuance aufnehmen, letztere Möglichkeit wird durch reife α-Körner repräsentirt, die sich in dem dunklen Eosin intensiv färben.

von grosser Tingibilität. Hieraus ist klar, einen wie grossen Einfluss die secundäre Fixation durch Wasserentziehung, Dichtung und Fällung des Eiweisses auf die Färbung ausübt, sowohl auf ihre Echtheit (und physikalische Chromatophilie [s. u. S. 169]) durch Verengerung zu weiter Capillarlumina, als auch auf ihre Intensität durch Zusammenrücken der Capillaren selbst; ebenso wie es klar ist, dass unfixirte (überlebende) und gequollene Materie sich gleichmässig schwach und matt färben wird, wie ein fixirtes Substrat, das primär arm an färbbaren Partikelchen ist. Leichte Diffusibilität bei weiten Poren kann bei extremer progressiver Färbung hohe Intensität, bei nachheriger Differenzirung aber starke Unechtheit bedingen, desgleichen schwere Permeabilität bei fractionirter progressiver Färbung geringe Intensität trotz grosser Echtheit. Bei fractionirter regressiver Färbung kann geringe Intensität nur ein Ausdruck der geringen Echtheit sein. Bei extremer Differenzirung oder bei protrahirter Färbung in differenten Lösungsmitteln aber mit Farbstoffen, die chemisch und physikalisch dem Substraten adäquat sind und einen geringen Löslichkeitscoefficienten haben, bedeutet eine constante Intensitätsdifferenz zwischen zwei sonst chemisch und physikalisch annähernd äquivalenten Substraten eine Differenz in der Zahl der farbstoffspeichernden Partikel. Dies sind die, wie wir sehen, auch nur physikalischen Schlüsse, die wir uns, unter den gegebenen Voraussetzungen, aus der Intensitätsdifferenz zweier gefärbter Substrate zu ziehen für berechtigt halten. Ebenso würde die absolute, gleichmässig geringe Intensität bei protrahirter Färbung eines Substrats in einem Menstruum von hohen Extractionscoefficienten mit mehreren Farbstoffen von geringem Löslichkeitsvermögen in jenem Menstruum, für eine geringe Menge farbstoffbindender Factoren in dem Substrat sprechen, eine hohe Intensität für eine grosse Menge. In letzterem Falle geht hohe Echtheit mit hoher Intensität parallel, in ersterem Fall hohe Echtheit mit geringer Intensität. Im letzteren Fall aber ist der Connex zwischen Intensität und Echtheit nur ein rein äusserlicher, lockerer und mittelbarer, so dass sich aus dem Intensitätsgrad Schlüsse auf das chemische Verhalten nicht ziehen lassen. Es ist ein accidentelles Coordinations-

verhältniss, bei dem sich aus der Intensität nur Schlüsse auf die Porenmenge, aus der Echtheit Schlüsse auf die Porenweite etc. ziehen lassen. In jenem obigen Fall aber, wo die geringe Intensität ein Ausdruck der geringen Echtheit ist, lassen sich aus ersterer auch alle Schlüsse hinsichtlich der physikalischen und chemischen Natur ziehen, zu denen die Echtheit berechtigt. Wir bemerken dazu nochmals, dass die intensivste Farbstoffspeicherung ebensowenig stets ohne Weiteres die echteste Färbung zu bedeuten braucht, noch chemische Farbstoffbindung zur Voraussetzung haben muss, so dass wir über die allgemeine chemische Chromatophilie der Gewebe Sicheres aus der Intensität der Färbung ebensowenig wie aus der blossen Echtheit etwas entnehmen können.

Was schliesslich die verschiedene Intensität der Färbung ein und desselben Substrats betrifft, so haben wir den Fall, dass sie durch verschiedene Farbstoffe hervorgerufen ist, schon betrachtet. Handelt es sich nur um einen und denselben Farbstoff, so ist bei protrahirter progressiver Färbung in wässriger Lösung die absolute Intensität abhängig einmal von der Concentration des Farbstoffs, d. h. seiner Menge im Verhältniss zum Lösungsmittel, und zweitens von der Dauer der Einwirkung der diffundirenden Farbstofflösung. Demnach ist sie in der Zeiteinheit, abgesehen vom osmotischen Druck, abhängig auch von der Geschwindigkeit des Diffusionsstromes, d. h. von der Menge des Farbstoffmoleküle, die die Capillarwandungen passiren. Alle Factoren, die die Diffusion beschleunigen, werden also auch die Intensität der Färbung verstärken, wie z. B. die erhöhte Temperatur.

Aus dem Voranstehenden geht so viel hervor, dass die allgemeine chemische Basophilie oder Oxyphilie des Gewebes jedenfalls nicht durch singuläre monochromatische Färbungen festgestellt werden kann, d. h. durch Differenzirungen, die auf der verschiedenen Intensität und Echtheit eines Farbstoffes beruhen und daher meist indirecte und regressive, auf Entfärbung basirende Differenzirungen sind. Es scheint vielmehr, dass hierbei nur polychromatische Färbungen in Betracht kommen, bei denen die Differenzirung nicht von der grösseren oder geringeren Echtheit eines Farbstoffs für ein bestimmtes Substrat, sondern qualitativ von der verschiedenen Nuance der Färbungen

Gebrauch macht, und die mithin nicht auf der Tinctorialkraft, sondern der Election der Farbstoffe beruht.

Hier sind natürlich sowohl die singulären polychromatischen (metachromatischen Färbungen, z. B. der Plasmazellen und Mastzellen mit Methylviolett) wie die successiven polychromatischen Färbungen von vornherein auszuschliessen, denn sie sind im Princip nichts anderes, wie die singulären monochromatischen regressiven Differenzirungen, nur dass bei den letzteren, nach Entfärbung alles dessen, was in der einen angewandten Farbe entweder unecht, oder weniger intensiv gefärbt gewesen war, dann noch ein zweiter Farbstoff zur Kontrastfärbung angewandt wird. Ebenso sagen die metachromatischen Färbungen, bei denen etwa eine plasmatische Substanz (Granula) mit einem basischen Farbstoff (Neutralroth) sich in anderer Nuance färbt als etwa die Zellkerne, nicht aus, dass diese plasmatische Substanz basophil ist; es sind einfache singuläre Färbungen, die nicht auf Election, sondern auf der T.-K. beruhen; dass durch sie verschiedene Nuancirung bewirkt wird, ist eine zufällige Besonderheit, die allerdings beweist, dass auch bei der Farbstoffaufnahme hier chemische Factoren die Hand mit im Spiele haben, die aber über die allgemeine Chromatophilie keine Schlüsse zulassen. Die basophilen (sauren) Mastzellenkörner z. B. beeinflussen basisches Methylviolett nicht wie eine Säure, sondern wie ein Alkali (s. o. S. 89). Man muss also die Chromatophilie der chemischen Gruppen der Substrate, die bei der Farbstoffbindung in Action treten, trennen von der chemischen Reaction der Gewebe, die vielleicht bei der Dissociation der Farbstoffe und Lösung ihrer färbenden Principien eine Rolle spielen (s. u. S. 209 ff.). In gleicher Weise sind natürlich die Metachromasieen auszulegen, wenn metachromatische Farbstoffe mit anderen Farbstoffen combinirt zur Anwendung gelangt sind.

Nur einige wenige successive polychromatische Färbungen ermöglichen Differenzirungen, die nicht auf der tinctoriellen Kraft, sondern auf chemisch-electiven Eigenschaften der Farbstoffe beruhen, nur dass es sich hier um die specifische Affinität einiger besonderer basischer und saurer Farbstoffe zu gewissen Gewebstheilen, nicht um die allgemeine chemische Election der Farbstoffe überhaupt zu den histologischen Geweben handelt.

Hierher gehören die oben (s. o. S. 116) erwähnten Besonderheiten, die das Methylgrün als positiver Kernfarbstoff, Carminblau als Cuticularfarbstoff, Chinablau, Delphinblau als Farbstoff für Nucleoide, ferner das Safranin und Indulin als negative Bacillenfarbstoffe, Anilinblau, Bordeaux als negative Kernspindelfarbstoffe etc. etc. aufweisen. Es ist klar, dass die eben erwähnten, eigenthümlichen Farbstoffe auch in Gemischen mit anderen, also simultan-polychromatisch verwandt, ebenfalls keine allgemein chemischen Differenzirungen im eigentlichen Sinne veranlassen, d. h. solche, die über die allgemeine Chromatophilie der Gewebe, ihre Basophilie oder Oxyphilie irgend welchen Schluss zulassen, sondern dass sie auch hier nur über specifische Besonderheiten der betreffenden Farbstoffe auszusagen vermögen. Aus einem Gemisch, welches das basische Methylgrün neben einem oder mehreren sauren Farbstoffen als Componente enthält, wird man also über die Basophilie der Lymphocytenleiber und Mastzellenkörner nichts ersehen können. Erstere, sonst von grosser Basophilie, werden den sauren Farbstoff, zu dem sie geringe Affinität besitzen, in schwacher Intensität aufnehmen, letztere, die absolut basophil sind, werden ungefärbt bleiben. Ist Methylgrün in einem Farbgemisch aber mit einem andern basischen Farbstoff combinirt, so wird man überhaupt nur folgern dürfen, dass die den anderen basischen Farbstoff aufnehmenden Substanzen morphologisch, physikalisch und wohl auch chemisch von den grün gefärbten irgendwie verschieden sind, über die allgemeine Election erfahren wir aber noch viel weniger, da ja hier, wo es sich nur um 2 basische Farbstoffe handelt, auch oxyphile Gewebe, Plasma und dergleichen den anderen z. B. rothen basischen Farbstoff (Pyronin) aufnehmen können, sei es, dass dieser zum Theil saure Gruppen besitzt, sei es, dass er bloss den Plastinsubstanzen entsprechend kleines Molekularvolumen hat. Das Methylgrün aber geht nur an die für selbiges prädisponirten Kerngerüste. Was also die specifischen Farbstoffe anbetrifft, so sind dieselben äusserst werthvoll für die Erforschung specifischer chemischer und morphologischer Individualitäten, aber für das Studium der allgemeinen Affinität oder Election nicht zu verwerthen. Zu erstem Zwecke ist es daher auch

ganz gleichgültig, ob man sie successiv verwendet, vom Princip der tinctoriellen Präoccupation Gebrach macht, oder simultan mit anderen Farbstoffen (s. o. S. 117). Stets färben oder verschonen sie in der für sie charakteristischen Weise.

Zu den polychromatischen successiven Färbungen gehört schliesslich noch eine, bisher noch nicht erwähnte, aber theoretisch wichtige und interessante Art der Differenzirung, die aber ihrem Wesen entsprechend ebenfalls nicht auf dem allgemein chemischen Verhalten der Gewebe beruhen kann. Die hierher gehörigen Differenzirungen haben das gemeinschaftliche, dass sie keines eigentlichen physikalischen oder chemischen Entfärbungsmittels benöthigen, sondern zur Entfärbung von andern Farbstoffen Gebrauch machen. Einmal kann man nämlich basische Farbstoffe aus den mit ihnen chemisch unecht gefärbten Gewebstheilen statt durch Säuren, durch im Ueberschuss verwandte saure Farbstoffe (man verwendet möglichst selber nicht oder nur wenig und schwach färbende gelbe, wie Fluoresceïn, Corallin, Sudan, Orange) quasi a fronte herausziehen, dieses ist dann auch eine Art chemischer Entfärbung (s. u. S. 182); oder aber man kann einen basischen Farbstoff aus Gewebstheilen, denen gegenüber er eine geringere Tinctorialkraft ausübt, die er also physikalisch unecht färbt, durch einen anderen basischen Farbstoff a tergo heraustreiben. Dies geschieht entweder dadurch, dass man den ersten Farbstoff an den Orten, für die er ein zu grosses inadäquates Molekularvolumen hatte, die er also nur oberflächlich imprägnirt hatte, durch einen angemessenen helleren ersetzt, oder indem man einen zu diffusen hellen Farbstoff durch einen dunkleren von grösserem Mol.-Vol. verdrängt. So kann man z. B. Methylenblau und Gentianaviolett bei geeigneten Objecten zum Theil durch Vesuvin, dagegen Fuchsin durch Methylenblau ersetzen. Es ist dies die Methode der Substitution (Weigert) oder partiellen Umfärbung (Unna), welche, da sie sich nach physikalischen Gesetzmässigkeiten vollzieht, im Princip von der früher besprochenen Methode der tinctoriellen Präoccupation, wie sie mittelst der eben erwähnten besonders eigenthümlichen Farbstoffe, Methylgrün, Bordeaux etc. erzielt wird, zu trennen ist.

Wir wenden uns nun zur Besprechung der directen oder simultanen polychromatischen Färbungen (wobei natürlich ebenfalls die Farbstoffe mit specifischen Affinitäten auszuschliessen, bezw. besonders zu würdigen sind), um zu sehen, in wie weit diese, die nun nicht mehr von der verschiedenen Echtheit (Tinctionskraft) und Intensität, sondern der verschiedenen Election und den qualitativen Nuancen Gebrauch machen, im Stande sind, Aufschluss über die allgemeine chemische Affinität der Gewebe zu geben. Hier ist in erster Linie hervorzuheben, dass, wenn man Farbgemische gebrauchen und aus ihnen irgendwelche Schlüsse auf die Natur des färbbaren Substrates ziehen will, man dieselben nicht ad libitum in beliebigen Mengen und Verhältnissen mischen darf, sondern dass hierbei vor allem auch in jedem Falle die natürliche tinctorielle Kraft der einzelnen zu mischenden Farbstoffe selbst zu berücksichtigen ist. Mit anderen Worten, es müssen Färbungsergebnisse, die aus der grösseren oder geringeren Tinctorialkraft der verschiedenen anzuwendenden Farbstoffe folgen könnten, thunlichst in Rechnung gezogen und eventuell ausgeschlossen werden. § 4. Die physikalisch-elective polychromatische Simultanfärbung.

Es haben hier die von Ehrlich aufgestellten Gesetze der sogenannten differentiellen Combinationsfärbung Platz zu greifen. Nimmt man z. B. eine Lösung, welche äquivalente Mengen zweier verschieden nuancirter Farbkörper a und b von absolut gleicher tinctorieller Kraft und absolut gleichem Electionsvermögen enthält, so werden alle Elemente eines Präparates in einer aus a + b resultirenden Mischfarbe tingirt sein. Solche Färbung hat dann nicht mehr descriptiven oder mikrochemischen Werth, als eine singuläre mit nur einem Farbstoff, wie wir sie oben zur Genüge besprochen haben. Verdünnt man die Lösung nun aber progressiv mit einer zweiten, welche nur den einen Farbstoff, z. B. b, in der Concentration der ersten Lösung enthält, so wird sich, entsprechend der nunmehr eintretenden grösseren Verdünnung von a, der Farbenton des Präparates immer mehr dem von b nähern, bis er endlich völlig mit ihm übereinstimmt.

Wendet man jedoch eine Lösung äquivalenter Mengen zweier Farbstoffe A und B an, welche in ihrer Election zwar gleich sind, aber nicht an tinctorialer Kraft, und nehmen wir an, dass

A ein beträchtlich höheres Färbevermögen besitzt als B, so werden alle Elemente nur im reinen Ton von A tingirt werden. Diese Färbung ist principiell die gleiche, wie die bereits oben (s. S. 160) erledigte successive der Umfärbung durch Substitution und geht uns hier weiter nichts an. Fügt man zu dieser Lösung wechselnde Mengen einer solchen von B, und zwar von derselben Concentration, so wird bei einer gewissen Grösse des Zusatzes — und diese hängt ab von der Verschiedenheit der tinctoriellen Kraft zwischen A und B — allmählich ein Mischton in der Färbung des Präparates eintreten, der sich immer mehr nach B hinneigen wird, je grösser die relativen Mengendifferenzen zwischen A und B werden.

Hieraus ergiebt sich, dass man zur Prüfung irgend eines Präparates mittelst differentieller electiver Combinationsfärbungen stets äquivalente Mengen von Farbstoffen miteinander zu mischen hat, und dass also, wenn die beiden Farbstoffe in ihrer tinctoriellen Kraft differiren, man von dem mit der schwächeren Tinctorialkraft entsprechend mehr nehmen muss, falls man irgend einen gültigen, aus der Election und nicht aus der T.-K. fälligen Schluss zu ziehen beabsichtigt.

Dieses gilt hauptsächlich für den Fall, wo die beiden Farbstoffe gleiches Electionsvermögen bei gleicher oder verschieden grosser tinctorieller Kraft besitzen. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse bei der Anwendung von Pigmenten, die in ihrer Election differiren.

Betrachten wir zuerst den Fall, wo die beiden Farbstoffe bei verschiedener Election gleiche Tinctorialkraft aufweisen. Es müsste, wie wir oben gezeigt haben, eine Lösung äquivalenter Mengen von Farbstoffen gleichen Electionsvermögens alle Elemente im Mischton tingiren. Finden wir jedoch, dass der eine Gewebstheil im reinen Farbenton c, der andere im reinen Ton des d sich repräsentirt, so kann man ohne weiteres schliessen, dass c grössere (physikalische oder chemische) Affinität zu dem einen, d zu dem anderen hat, mithin, dass originäre Differenzen in der Election beider Farbstoffe vorliegen.

Will man nun 2 Farbkörper anwenden, die neben verschiedenem Electionsvermögen auch noch Verschiedenheiten in der tinctoriellen Kraft aufweisen, so gestalten sich die Verhält-

nisse complicirter, und man muss, wenn man verwerthbare Resultate erhalten will, die Lösung nach folgendem Princip herstellen: „Wir nehmen an C besitze höhere Tinctorialkraft als D. Eine Lösung, die äquavalente Mengen beider enthält, wird also verschiedenwerthige Dinge im reinen Ton von C färben. Um also D ebenfalls zu tinctorialer Geltung zu bringen, muss man zu dieser Lösung eine solche hinzusetzen, die nur D in derselben Concentration enthält. Dann müssten nach einem gewissen Zeitpunkt, wenn die Election von C und D gleich wäre, alle Elemente des Präparates im Mischton C + D tingirt sein. Ist dies jedoch nicht der Fall, sondern finden wir, dass das eine Substrat im reinen Farbenton des einen, das andere in dem des andern gefärbt ist, so ist eben dann das Electionsvermögen der beiden Farbstoffe different, und der eine Farbstoff zeigt eine höhere Affinität zu den ersten Elementen, der andere eine solche zu den letzteren."

In beiden Fällen, sei es, dass man mit Farbstoffen von primär gleicher Tinctorialkraft gearbeitet hat, sei es, dass man eine zu starke Tinctorialkraft künstlich herabgesetzt hat, kommt nur die Election zur Geltung, und die Verschiedenheiten des Färbungseffectes, die auf Differenzen der Tinctorialkraft beruhen könnten, sind, da die Wirkung der letzteren ausgeschaltet ist, ausgeschlossen.

Aus diesen 4 Fällen, 1. gleiche Election, gleiche Tinctorialkraft; 2. gleiche Election, verschiedene Tinctorialkraft; 3. verschiedene Election, gleiche Tinctorialkraft; 4. verschiedene Election, verschiedene Tinctorialkraft, ist ersichtlich, dass man, um elective Simultanfärbungen zu erzielen, nicht ohne weiteres die Farbstoffe in beliebigen, oder gar in gleichen Mengen und Gewichtsverhältnissen mischen darf, sondern dass das Ausschlag gebende Moment bei der Mischung die Tinctorialkraft der Farbstoffe sein muss. Es muss also von dem Farbstoff mit der geringeren Tinctorialkraft eine entsprechend grössere Menge angewandt werden, wenn das Färbungsresultat nicht nur einfach rein darstellenden Zwecken dienen, sondern irgend welchen Schluss nicht bloss auf die mechanische Structur, sondern auf die Chromatophilie des Substrates zulassen soll.

Diese allgemeine Mischungsgesetze gelten natürlich auch für den besonderen Fall, dass in den Gemischen specifische Farb-

körper wie Methylgrün oder Bordeaux angewandt werden, beschäftigen uns aber, da schon erledigt (s. S. 159), hier ebensowenig, wie Mischfärbungen mit Farbstoffen gleicher Nuance resp. gleicher Election und bloss verschiedener Echtheit. Diese specifischen Farbstoffe, die z. Th. ja gewisse Gewebe gar nicht zu färben im Stande sind, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Election trotzdem nicht principiell, sondern nur graduell von den übrigen gewöhnlichen, basischen und sauren Farbstoffen, welche, einzeln verwandt, so ziemlich ohne Ausnahme alles zu färben vermögen. Ob man also noch soviel Methylgrün mit Fuchsin oder Methylviolett oder Phosphin mischt (alle letztgenannten drei Farbstoffe haben verschiedene, nur das erstere hat etwa mit Methylgrün gleiche Tinctorialkraft), der grüne Farbstoff wird nie Lymphocytenleiber, alle vier basischen Farbstoffe aber basophile Lymphocytenkerne tingiren. Die specifische chemische Affinität lässt sich also von der T.-K. und den Mischungsgesetzen, welche die letztere schwächend oder verstärkend modificiren, nicht beeinflussen.

Uns interessiren hier aber nicht einzelne Farbstoffe, die in Folge einer ihnen besonderen Eigenthümlichkeit ein weniger ausgedehntes Färbegebiet haben, als andere gleichen Charakters, sondern wir wollen die Hauptgruppen der Farbstoffe, die Amido-, Nitro-, Sulfo-, Oxyfarbstoffe u. s. w., bezw. die zwei Hauptklassen der basischen und sauren Farbstoffe auf ihr differentes Electionsvermögen gegenüber den Gewebstheilen prüfen. Hier würde es sich also nicht darum handeln, ob ein einzelner Farbstoff im einzelnen eine etwas eingeschränktere Election als ein anderer, ihm im übrigen chemisch und constitutionell nahestehender hat, sondern darum, dass einer ganzen Klasse die Election für gewisse Gewebstheile bestimmter Natur ganz abgeht, welche bei einer andern Klasse entsprechend ihrer principiell differenten Constitution vorhanden ist.

Wir haben also jetzt zu untersuchen, nach welchen Gesetzen die Farbstoffaufnahme erfolgt, wenn es sich um Farbgemische gleicher T.-K., aber verschiedener allgemeiner Election handelt. Beginnen wir mit dem einfachen Fall der polychromatischen Färbungen mit Farbstoffen gleicher T.-K. und verschiedener Nuance, aber gleichen chemischen Charakters.

Eines der bekanntesten Farbgemische ist Ehrlich's sogenanntes „acidophiles" Glyceringemisch. In demselben sind in den entsprechenden Mengenverhältnissen drei saure Farbstoffe höchster tinctorieller Kraft, also aus der oben erwähnten Klasse 2, und zwar aus jeder der drei Gruppen a, b, c je ein Vertreter der Fluoresceïne, Nitrokörper und Sulfosäuren in Glycerin gemischt enthalten. Unterwirft man ein Blutpräparat diesem Gemisch, so finden wir, dass das Hämoglobin Aurantia, die α-Granula Eosin, die Zellkerne und β-Granula Indulin aufgenommen haben. Die Mastzellenkörner erscheinen negativ gefärbt, d. h. ungefärbt.

Die Schule Auerbach's, auf dessen Lehre wir noch weiter unten zu sprechen kommen werden, könnte aus dieser electiven Färbung schliessen, dass die Zellkerne gar nicht basophil seien, da sie sich ja, und obendrein sogar glycerinecht, in sauren Farbstoffen tingirten, ja, dass es eine Basophilie und Oxyphilie als allgemein chemische Grundeigenschaften der histologischen Substrate garnicht gäbe, sondern dass nur physikalische Differenzen im Moleculargefüge der Substrate für das Färbungsergebniss in Betracht kämen; es würden also an Stelle der Begriffe Basophilie und Oxyphilie „Cyanophilie" und „Erythrophilie" zu treten haben, so dass die Zellkerne wegen ihrer Vorliebe für dunkle blaue und grüne Farbstoffe ganz allgemein cyanophil wären, während die Zellplasmen mehr erythrophil sich verhielten. Ein anderer Schluss, der aus obigem Färbergebniss gezogen werden könnte, ist der, dass das Hämoglobin gar keine besondere, fast specifische Affinität für Eosin hätte, wie man allgemein annimmt, sondern eine viel höhere für Aurantia aufwiese.

Ein weiteres Gemisch dreier basischer Farbstoffe, Chromgrün + Fuchsin + Vesuvin, färbt die Zellkerne eines Blutpräparates grün, die γ-Granulationen und Zellplasmen roth und das Hämoglobin gelb. Die α-Granulationen erscheinen ungefärbt. Auch hier könnte man mit Auerbach einen gleichen Schluss ziehen.

Auch wir sind der Ansicht, dass alle diese und ähnlichen Färbungen, die aus entsprechend zusammengesetzten Mischungen verschieden nuancirter Farbstoffe aber gleichen basischen oder sauren Charakters combinirt sind, über die allgemeine chemische Affinität des Färbesubstrates allerdings nichts aussagen und aussagen können; allerdings manifestiren hierbei die

verschieden nuancirten und in ihrer T.-K. von vornherein gleichen oder gleich gemachten Farbstoffe eine verschiedene Election. Dieselbe ist aber keine chemische, beruht nicht auf allgemein chemischen Differenzen des Substrats, sondern auch wieder bloss, wie bei den regressiven Differenzirungen, auf physikalischen Dichtigkeitsunterschieden der färbbaren Materie. Umgekehrt ist die in die Erscheinung tretende verschiedene Chromatophilie der Gewebstheile nicht bedingt durch allgemein chemische Differenzen der Farbstoffe, was ja gar nicht der Fall sein kann, da in den zur Anwendung gelangenden Farbgemischen stets nur Farbstoffe gleichen chemischen Charakters, entweder basische oder saure, verwendet wurden, sondern beruht auf physikalischen Verschiedenheiten dieser Farbstoffe, zwar nicht der T.-K. und physikalischen Echtheit — denn diese sind ja ausgeglichen — aber auf Verschiedenheiten des Mol.-Vol., wie sie sich in den verschiedenen Nuancen ausdrücken. Lediglich bloss deshalb, weil es sich bei den erwähnten Färbungen gerade immer nur um Gemische gleichen Charakters handelt, also nur um einen besonderen Fall von differentieller Combinationsfärbung, erfolgt hier die Election nicht nach Maassgabe chemischer, sondern physikalischer Bedingungen. Damit ist aber keineswegs zugegeben, dass die Eintheilung alles Färbbaren nach Auerbach in Cyanophiles und Erythrophiles allgemeine Gültigkeit beanspruchen könne. Gegen Auerbach spricht nicht nur die Thatsache, dass bisweilen auch aus Färbungen mit Gemischen eines Charakters erythrophile Kerne hervorgehen, sondern vor Allem der Umstand, dass die Kerne stets erythrophil erscheinen bei Farbstoffcombinationen gemischten Charakters, sobald es sich um einen hellen basischen und dunklen sauren Farbstoff handelt.

Es würde sich also empfehlen, es entweder ganz aufzugeben, in solchem Falle von Election der Farbstoffe zu sprechen, und diesen Namen für die natürliche, chemische Election, welche ein Ausfluss des chemischen Charakters der Farbstoffe bezw. der chemischen Affinitäten der Substrate zu diesen ist, zu reserviren, oder aber den Begriff zu erweitern, und eine allgemeine chemische Election der Farbstoffe von einer besonderen physikalischen Election zu unterscheiden. Nur

erstere ist im Stande, Auskunft über die chemische Affinität des Substrates, seine Oxyphilie oder Basophilie zu geben; wir werden die Methode, wie man diese prüft, noch festzustellen haben. Die hier vorliegende, letztere aber, die wir soeben betrachten, kann, wie wir gleich zeigen werden, nur über die specielleren physikalischen Verhältnisse, besonders die Dichte und Enge der Intermicellarspatien, ihren Wassergehalt etc. Auskunft geben.

Auch die Idee ist abzulehnen, dass es sich etwa zwar nicht um die allgemeine chemische Chromatophilie, wohl aber um graduelle Abstufungen derselben handelte, derart, dass aus einem mit dem Glyceringemisch tingirten Blutpräparat folgte, dass das Hämoglobin am stärksten, die Kerne und indulophilen Granula am schwächsten oxyphil wären. Zwar sind allerdings die amphophilen Kerne als überwiegend basophile Gebilde zugleich am schwächsten oxyphil, und auch die indulinophilen Granula enthalten wohl in ihrem überwiegend oxyphiles Molekül eine basophile Quote, dagegen sind fraglos, wie wir oben gezeigt haben, die eosinophilen Granula als absolut oxyphile Gebilde stärker oxyphil, als das ebenfalls wie die Kerne mehr amphophile oxyphyle Hämoglobin. Andererseits kann man absolut nicht sagen, dass, wenn auch das sechsfach nitrirte Aurantia stärker sauer, als Indulin und wohl auch Eosin ist, dass Indulin, eine Sulfosäure von ungefähr gleich starker T.-K. und physikalischer Echtheit wie Eosin, weniger sauer wie diese Carbonsäure sei, da doch die Carboxylgruppe lange nicht so säuert wie die Sulfogruppe. Dazu kommt, dass das Färbeergebniss ganz das gleiche wäre, wenn statt der Indulinsulfosäure die gleichnuancirte, aber stärker saure Indulindisulfosäure in ihrer geringeren physikalischen Echtheit entsprechend höherer Concentration angewandt würde. Auch hieraus ist ersichtlich, dass die Election in unserem Fall nicht nach Maassgabe der chemischen Affinitäten erfolgt sein kann. Man kann allenfalls ja wohl Amidoderivate verschiedener Chromogene mit einander hinsichtlich des Grades ihrer Basicität vergleichen, auch wohl verschieden stark nitrirte Körper oder Sulfosäuren verschiedener Chromogene hinsichtlich ihrer Acidität, aber kaum je Nitrokörper und Sulfosäuren mit einander. Beim oben genannten Dreibasengemisch vollends nehmen die basophilen Kerne

den am schwächsten basischen Farbstoff, die Amidocarbonsäure, das Chromgrün auf, während das oxyphile Hämoglobin, welches sich ja ebenso wie Kerne bei singulärer Färbung in basischen und sauren Farbstoffen tingirt, das stark basische Vesuvin aufnimmt, die Mastzellengranula, die nur basische Farbstoffe aufnehmen, aber Fuchsin bevorzugen.

Die eben besprochenen Färbungen mit Farbgemischen einheitlichen Farbcharakters sagen also ebensowenig wie singuläre Färbungen etwas über die allgemeine chemische Chromatophilie aus und daher auch nichts über Grade derselben. Da Kerne schon bei monochromatischen Färbungen mit sauren Farbstoffen färbbar sind, werden sie natürlich auch aus Gemischen saurer Farbstoffe einen derselben aufnehmen können, wobei diese Aufnahme nicht nur physikalisch echt sein kann, wenn Porenweite und Mol.-Vol. sich entsprechen, sondern sogar auch auf chemischer Bindung beruhen kann, wenn die vorwiegend basophilen (sauren) Kerne nebenher auch basische (oxyphile) Gruppen im Nucleinmolekül führen.

Eine Verschiedenheit in der Election der Farbstoffe liegt aber in der That vor. Worauf beruht sie nun? Entsprechend der Erfahrung, dass die meisten Farbstoffe, singulär verwandt, fast alle Substrate tingiren, färbt sowohl Indulin wie Eosin einzeln Kerne und α-Granula, sowohl Eosin wie Aurantia einzeln Hämoglobin. Alle 3 Farbstoffe haben nun obendrein noch ziemlich gleich starke T.-K. Mischt man nun in derartigem Concentrationsverhältniss in Glycerin, dass die etwaigen noch vorhandenen geringen Unterschiede der im Grossen und Ganzen gleichen und gleich starken T.-K. gegenüber den α-Granula vollständig eliminirt werden und sich nicht mehr geltend machen können, so färbt nicht etwa das am schnellsten diffundirende helle Aurantia vorherrschend, auch nicht das den stärksten osmotischen Druck verursachende dunkle Indulin, sondern es hat eine Election stattgefunden, wie wir sehen werden auch eine physikalische, aber nicht abhängig von Diffusionsvermögen, osmotischen Druck, T.-K. der Farbstoffe bezw. zufälligen Concentrationsverhältnissen ihrer Lösung, sondern von immanenten nativen Eigenschaften der Materie. Welches sind nun die letzteren? Was bedeuten Cyanophilie und Erythrophilie und welche physikalische Eigenschaften der Materie zeigen sie an?

Folgendes Beispiel wird den Schlüssel hierzu bieten. Wir hatten schon früher darauf hingewiesen, dass durch die Vorbehandlung die Aufnahmefähigkeit des Präparates für Farbstoffe modificirt werden kann. Chemische Fixative, wie Chromsäure, chromsaure Salze etc., werden zumeist in chemischer Hinsicht die natürliche chemische Affinität (Chromatophilie) modificiren, sie je nach der Art der Farbstoffe steigern oder vermindern, während andere, wie Alkohol, Hitze etc., nur physikalisch durch Coagulation und Wasserentziehung einen Einfluss auf die Färbbarkeit ausüben werden. Wie wir oben die Differenzirungen und Entfärbungen mit chemischen Reagentien (Essigsäure etc.) vorläufig vorübergehend von der Betrachtung ausgeschlossen hatten, wollen wir auch jetzt vor der Hand nur von der physikalischen Fixation sprechen, da die chemischen Eingriffe das Studium der chemischen Affinitäten und die Beurtheilung des Färbungsergebnisses erheblich complicirter gestalten; sie sollen uns indess später im Capitel IV noch besonders beschäftigen, wenn wir erst das Wesen der allgemein natürlichen chemischen Affinitäten der tingiblen Substrate bei einfacherer physikalischer Vorbehandlung und Fixation festgestellt und die Principien der chemischen Combinationsfärbung kennen gelernt haben werden.

Schon oben (S. 126) hatten wir erwähnt, dass die Färbbarkeit eines Substrats bis zu einem gewissen Grade seinem Wasservorrath proportional ist, dass zu wasserreiches Gewebe ebenso unfärbbar ist wie absolut trockenes. Daher ist klar, dass die Färbbarkeit relativ zu wasserreichen Gewebes eine Zeit lang durch Wasserentziehung mehr und mehr gesteigert werden kann. Durch den Wasserverlust wird nun aber nicht nur eine quantitative Aenderung in der Intensität der Färbung, sondern auch eine qualitative hervorgerufen; nicht nur die Capacität für Farbstoffaufnahme überhaupt wird gesteigert, sondern auch die Prädilection für gewisse Nuancen unter den Farbstoffen modificirt.

Es wird nun z. B. die Erhitzung eines Deckglaspräparates von Blut entweder in den verschiedenen Zellen bloss Wasserverlust, oder molekulare Umlagerung, oder beides hervorrufen. Behandelt man nun successiv von 120—180° erhitzte Deckglaspräparate mit wässrigen Lösungen saurer, zu derselben Gruppe, etwa der Nitrokörper, gehöriger Farbstoffe, so findet

man, dass die verschiedenen Elemente, etwa die α-Granula, bei den verschiedenen Temperaturen Aenderungen ihrer Färbbarkeit erleiden. Bei niederer Erhitzung nehmen sie alle Farbstoffe der Gruppe auf; je höher die angewendete Temperatur wird, desto weniger Pigmente sind nur noch im Stande, eine Tinction hervorzubringen. Zuerst versagen bei successiver Färbung die schwerer diffundirenden, dunkleren Körper höchster Acidität und Echtheit (Klasse 2), bis endlich bei 180° insgesammt alle völlig versagt haben. Ebenso liegt die Sache bei simultaner Färbung mit Gemischen. Eine Mischung zweier gelber Nitrofarben (Martiusgelb-Aurantia), färbt α-Granula in minder erhitzten Präparaten pommeranzenfarben im Tone des Aurantia (Klasse 2), auch wenn selbiges, welches die höhere T.-K. hat, an Menge im Gemisch in der Minorität vorhanden ist; stärker erhitzt rein hellgelb im Ton des unechten, schwächer sauren Martiusgelb. Entsprechend färbt das Glyceringemisch, welches drei saure Farbstoffe verschiedener Gruppen aber ziemlich gleich starker T.-K. enthält, die oxyphilen Granula je nach dem Grade der Erhitzung successiv blau, roth und gelb.

Diese Erscheinung erklärt sich offenbar aus der Natur der angewandten Farbstoffe. Bei niedrigen Temperaturen sind eben auch schwer diffundirende, dunklere Farbstoffe grösseren Molekularvolumens, bei höheren und höchsten Temperaturen nur leicht und leichtest diffundirende Pigmente noch im Stande, die Gewebe anzufärben. Finden wir also, dass gewisse, durch saure Nitrokörper überhaupt tingirbare (oxyphile) Elemente durch das hellgelbe picrinsaure Ammon und Martiusgelb anfärbbar, dagegen durch Aurantia, dessen Molekularvolumen ein weit grösseres ist, nicht mehr tingibel sind, so giebt es dafür, da ja die chemische Färbbarkeit durch Nitrokörper vorhanden ist, nur die eine Erklärung, dass nämlich das in Frage kommende Aurantiafarbmolekül die Grösse der Intermicellarräume überragt, deshalb nicht zwischen dieselben eindringen, eine Tinction also nicht bewirken kann.

Eine solche Verdichtung der Intermicellarspatien durch die Erhitzung findet bei allen Gewebstheilen desselben Substrats, wenn auch vielleicht nicht in gleicher Weise, sondern entsprechend dem präformirten Wassergehalt, bezw. dem specifisch

osmotischen Aequivalent statt; sie findet also statt ausser bei den eosinophilen Granulis auch bei den indulinophilen, welche letzteren wasserreicher als die eosinophilen Granula sind und somit durch Erhitzung eosinophil werden, wenn die eosinophilen bereits aurantiophil geworden waren. Es ist also nicht alles auch wirklich echt eosinophil, was sich mit Eosin überhaupt färben lässt, ebensowenig wie ein Substrat oxyphil ist, dass sich mit sauren Farbstoffen tingiren lässt. Einmal sehen wir ja, dass fast alle Substrate auch saure Farbstoffe aufzunehmen im Stande sind, dann aber versteht man unter eosinophilen Granula nur solche Körnungen, die erstens nur saure Farbstoffe aller Gruppen, keine basischen aufnehmen, ferner, die bei singulärer Färbung die sauren Farbstoffe der Klasse 2 aller Gruppen in glycerinigen Lösungen aufnehmen, und die drittens, bei mittelstarker Fixation, (mässiger Erhitzung), aus einem glycerinigen Gemisch dreier Farbstoffe der drei sauren Gruppen der Klasse 2 das Eosin bevorzugen, von ihrem sonstigen Verhalten anderen, nicht färbenden chemischen Reagentien gegenüber ganz abgesehen.

Während nun bei künstlichen Variationen des Hitzegrades und dadurch bedingtem schwankendem Wasserverlust die Färbbarkeit ein und desselben Substrates je nach seinem acquirirten Wasserverlust und der Dichtung seiner Moleküle sich ändert, so giebt umgekehrt die bei constantem Fixationszustand mittelst eines bezüglich der Tinctorialkraft zweckmässig combinirten Farbgemisches aus Farbstoffen gleichen Charakters, (also etwa eine wässrige Lösung dreier saurer Farbstoffe der schwächeren Klasse 1 [Martiusgelb, Chrysolin, S-Fuchsin] oder eine glycerinige Lösung dreier Vertreter der Klasse 2 [Aurantia, Eosin, Indulin]) erzielte Färbung Aufschluss, nicht über die verschiedene allgemeine chemische Election, wohl aber über die bei diesem Fixationszustand präformirte, native Differenz in der physikalischen Dichte der verschiedenen einzenen Substrate.

So kann man aus einem mit dem Glyceringemisch gefärbten Blutpräparat nicht schliessen, dass das Hämoglobin eine höhere, specifische chemische Verwandtschaft zum Aurantia, als zum Eosin hat, sondern nur, dass, ein und denselben Hitzegrad vorausgesetzt, das Hämoglobin für Eosin, (dessen rother Carbonfarbstoff wohl ein grösseres Molekularvolumen, wie der hellere,

gelbe Nitrofarbstoff Aurantia trotz der annähernd gleichen T.-K. haben muss), weniger gut diffusibel ist (s. o. S. 132). „Ebenso folgt aus dem gleichen Präparat, dass die α-Granulationen dichter sind, als die β-Granulationen, d. h., dass in den ersteren die Micellen grösser und die Intermicellerräume kleiner seien, als die der letzteren. In die schmalen, diosmotisch massgebenden Capillarräume der α-Granulationen dringen die Moleküle des relativ leicht diffundirenden Eosin, obwohl es unter den Carbonfarbstoffen zu den dunkelsten und am schwersten diffundirenden gehört, viel schneller ein, als die des schwer diffundirenden Indulin, und so sind die Micellen der Granulationen schon mit Eosin gesättigt, noch ehe überhaupt der zweite Farbkörper an sie herantreten konnte. Im Gegensatz hierzu kann durch die weiteren Intermicellarräume der β-Granulationen auch das Indulin leicht eintreten und sie so zur tinctoriellen Geltung bringen.“ Obwohl also rothes Eosin und blaues Indulin beides Körper von höchster und annähernd gleicher T.-K. und physikalischer Echtheit sind, welche letztere ja eine Function des Mol.-Vol. ist, und obwohl das Mol.-Vol. eines Carbonfarbstoffs mit dem eines Sulfofarbstoffs schwer zu vergleichen ist wegen der Incommensurabilität der herrschenden Verhältnisse, scheint doch aus dem Ergebniss der differentiellen Combinationsfärbung zu folgen, dass der blaue Sulfofarbstoff ein grösseres Mol.-Vol. haben muss, als der rothe Carbonfarbstoff.

In ähnlicher Weise wie bei den oxyphilen Granulationen liegen die Dinge auch bei anderen Substraten, beispielsweise den fuchsinophilen und orangeophilen Erythrocytenleibern, und auch den basophilen Zellkernen. Auch hier sind die höher differenzirten, safranophilen Erythrocytenkerne dichter gefügt, als die niederen, gentianophilen Leukocytenkerne, bezw. die jugendlichen, deutlich structurirten Erythrocytenkerne sind weiter und wasserreicher, als die pyknotischen, wie sich bei rationell combinirten Gemischen nur basischer Farbstoffe (Chromgrün-Fuchsin-Vesuvin; Gentiana-Safranin) folgern lässt.

Wir haben also gesehen, dass auch diese eben genannte, polychromatische Färbungsmethode ebenfalls nicht Unterschiede der chemischen Election ergiebt, sondern dass die erzielte Differenzirung nur graduelle Abstufungen und Differenzen

der physikalischen Constitution, der Dichtigkeit des Gefüges erkennen lässt. Cyanophile Materie ist weitporiger als erythrophile, erythrophile weitporiger als xanthophile. In dieser Hinsicht allerdings scheint zwischen den gleich nuancirten Farbstoffen verschiedener Chromogene, ja sogar verschiedenen chemischen Charakters kein Unterschied zu bestehen.

Bei Anwendung solcher Combinationsgemische, die aus Farbstoffen gleichen chemischen Charakters bestehen, ist es daher für das blosse physikalisch elective Resultat in der That gleichgültig, wie im Uebrigen der betreffende grüne oder blaue Farbstoff zusammengesetzt ist, ob er etwas weniger oder mehr gesäuert oder basisch ist, ob das Mol.-Vol. etwas grösser oder kleiner ist. Die Farbstoffaufnahme erfolgt auch hier im Grossen und Ganzen lediglich nach Massgabe physikalisch wirkender, keinesfalls aber chemischer Faktoren. Jedes Substrat wählt sich den Farbstoff aus, für den er die grösste Molecularattraction hat, und jeder Farbstoff geht an diejenige Materie heran, die für ihn die adäquateste Porenweite hat.

Allerdings wird im einzelnen sich ein Präparat, das mit Methylgrün + Pyronin gefärbt ist, etwas anders verhalten, als ein solches, das zwei andere, auch basische und gleich nuancirte, aber im besondern etwas anders constituirte Farbstoffe, etwa Chromgrün + Fuchsin enthält; — sowohl bei Methylgrün wie auch beim Pyronin ist der färberische Wirkungskreis eingeengter und weniger ausgedehnt, als bei dem nicht nur auf Kerne beschränkten, sondern in Folge des sauren Carbonsäurerestes auch auf plasmatischen Substanzen haftenden Chromgrün, und bei dem zwar dreifach amidirten, aber offenen, und daher diffuser färbenden Fuchsin; — im Grossen und Ganzen aber zeigen hier wie dort die gewöhnlichen Kerne, soweit sie nicht pyknotisch sind, eine Prädilection für die grünen Farbstoffe, während hier wie dort die Plasmen erythrophil erscheinen. Also für den Fall, dass es sich um Farbstoffe gleichen Charakters handelt, und vorausgesetzt, dass die Substrate sowohl mit basischen wie mit sauren Farbstoffen anfärbbar sind, gilt in der That das Auerbach'sche Gesetz, erweist sich in der That das Phänomen der Cyanophilie und Xanthophilie als vorhanden. Ist das Sub-

strat bei singulärer Tinction sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen tingibel, so ist es bei differentieller Combinationsfärbung mit Gemischen nur eines Charakters auch irrelevant, ob der dunkle Farbstoff etwas mehr oder weniger basisch oder sauer ist; er wird stets an die weitporige Materie herangehen, während der hellere Farbstoff die engporigen Substrate bevorzugt.

Bei diesen Combinationsfärbungen spielt als differenzirendes Mittel die Tinctorialkraft, die für das Zustandekommen singulärer regressiver Differenzirungen so wesentlich ist, keine Rolle. Im Gegentheil, hier bei den electiven Differenzirungen thut man gut, sofern sie durch ihren Einfluss das Ergebniss der Election stören, und somit zu falschen Schlüssen verleiten kann, sie völlig auszuschalten, in der Art, wie wir das oben kennen gelernt haben, indem man Farbstoffe möglichst gleicher T.-K. combinirt. Nur in dem Fall, dass die Differenzen des T.-K. nivellirt sind, gilt der Schluss, dass, je enger die Capillarspatien, um so leichter die heller nuancirten Farbstoffe in diese diffundiren, und dass die dunkleren Farbstoffe mit grösserem Mol.-Vol. eine Prädilection für die weitporigen Substrate an den Tag legen. Während also, um eine singuläre monochromatische Färbung zu erzielen, man von der Thatsache Gebrauch machen muss, dass weitporige Materie physikalisch am **echtesten** von dunklen grossmolecularen Farbstoffen, dichte Materie von helleren gelben gefärbt wird, resp. dass mittelweite Materie von dunklen Farbstoffen **echter** als von hellen gefärbt wird, ganz gleich ob letztere basisch oder sauer sind, — geht, bei differentieller **electiver** Combinationsfärbung aus Farbgemischen einheitlichen Charakters aber verschiedener Nuance, stets bei gleicher T.-K. der dunklere an die weitporige, der helle an die engporigere Materie. Dabei ist gar nicht nothwendig, dass nun auch echte Färbung eintreten muss, da man ja auch unechte Farbstoffe geringer Tinctorialkraft der Klasse 1 mit einander combiniren kann. **Dies der Unterschied im Princip zwischen physikalischer Echtheit und physikalischer Election.** Dass aber physikalisch echte Färbungen und entsprechend auch physikalisch elective Färbungen sehr wohl auch auf chemischer Bindung beruhen können, und keineswegs das sind, was man gemeinhin als mechanisch-physikalische Färbung bezeichnet, ist aus unseren

früheren Ausführungen ersichtlich; nur sind aus diesen chemischen Bindungen keine chemischen Schlüsse zu ziehen.

Also auch die eben besprochene Art der Combinationsfärbung giebt keinen Aufschluss über die allgemeine chemische Chromatophilie; wie die monochromatischen Differenzirungen giebt sie uns nur Aufschluss über die physikalische Natur des Gewebes, dient demnach aber im wesentlichen auch nur descriptiven Zwecken, indem sie lediglich morphologische Individualitäten absondert und different gefärbt zur Anschauung bringt.

Während dort bei singulärer Färbung nach maximaler Entfärbung das gefärbt zurückbleibende eine morphologische Einheit repräsentirte, und der Umstand, dass zufällig zugleich echte Färbung vorlag resp. vorliegen musste, einen Schluss auf die dem Mol.-Vol. des Farbstoffs adäquate Porenweite zuliess, bedeuten bei der eben besprochenen Art differentieller Combinationsfärbung die verschieden nuancirt gefärbten Substrate verschiedene morphologische Einheiten, wobei nicht die Echtheit ihrer Färbung, sondern ihre Nuance den Index für den Grad ihrer Porosität, ihre morphologische Zusammengehörigkeit oder Unterschiedlichkeit abgiebt.

Wie fuchsinophile Blutkörperchen im Gegensatz zu orangeophilen, indulinophile Granula zu eosinophilen, gentianophile Kerne zu safranophilen stehen, so verhalten sich auch sonstige mikroscopische Gebilde cyanophil anderen xanthophilen gegenüber.

Wenn z. B. Bacillen, die einzeln gefärbt, sowohl Methylenblau wie Fuchsin aufnehmen, aus einem entsprechend zusammengesetzten Gemisch beider Farbstoffe sich nur mit letzterem tingiren, so darf man ebenfalls aus dieser Erythrophilie auf einen relativ dicht gefügten Bau der betreffenden Bacillenleiber schliessen, die den adäquaten kleinmolecularen Farbstoff dem blauen vorziehen. Diese Differenzirung hat demnach das gleiche Ergebniss wie die oben (s. S. 160) erwähnte successive der gegenseitigen Verdrängung. Dass es, wo es lediglich auf Feststellung dieser physikalischen Election ankommt, ebenfalls sehr ungeeignet ist, in dem betreffenden Gemisch solche specifischen Farbstoffe, wie etwa Methylgrün als eine Componente zu verwenden, welches ja gerade nur für Zellkerne seine ganz besondere chemische Prädilection an den Tag legt, dürfte nach unsern

obigen Erörterungen über diesen Punkt selbstverständlich sein. Es würden sich hier physikalische und chemisch Einflüsse in einer die einheitliche Beurtheilung störenden Weise unliebsam verquicken.

Nur wo es sich um rein morphologisch descriptive Differenzirungen handeln soll, bei denen Schlüsse auf die physikalische oder chemische Natur des Substrats nicht zu ziehen sind, sind auch solche Färbungen am Platze und ergeben dann gerade sehr distincte und exacte Differenzirungen, wie z. B. die Methylgrün-Pyroninfärbung, auf Gonokokkeneiter angewandt, beweist.

---

§ 5. Die chemisch-elective differentielle Combinationsfärbung.

Wir haben also im Verlaufe unserer Darstellung gesehen, dass fast jeder Farbstoff einzeln für sich angewendet, so ziemlich jeden Gewebstheil anzufärben im Stande ist, ja, dass unter Umständen sogar bei regressiven indirecten Färbungen, die auf Differenzirung durch Farbstoffentziehung beruhen, dunkle saure Farbstoffe, je nach ihrer tinctoriellen Kraft und nach der Weite der diosmotischen Micellarinterstitien, Kerne echter anfärben können, wie Zellleiber, ja sie echter färben, wie helle basische Farbstoffe. Wir haben des weiteren gesehen, dass bei gewissen simultanen Färbungen die Kerne eine Neigung haben, stets die dunkleren Farbstoffe aufzunehmen, mögen diese einen chemischen Charakter haben, welchen sie wollen, während die Zellleiber helleren, gelben Farbstoffen den Vorzug geben, so dass alle diese Färbungen äusserst brauchbar sind, Auskunft über das physikalische Gehaben des betreffenden Färbesubstrats zu ertheilen. Ist dieses nun ein Grund, die chemischen Factoren, die beim Färbeact eine Rolle spielen, überhaupt zu leugnen? Soll man glauben, dass die Färbung nur nach den physikalischen Gesetzen über Lösungen vor sich geht, und die Lösungen der Farbstoffe nur nach der Grösse ihres Molecularvolumens und ihrem diosmotischen Aequivalent von entsprechend weiten und wasserhaltigen Capillarräumen aufgenommen werden? — Soll an Stelle der Lehre von der Basophilie der Kerne und Oxyphilie der Zellleiber die Lehre von der Cyanophilie und Erythrophilie treten? — Im Grossen und Ganzen scheint auf den ersten Blick sich ja wirklich fast alles so zu vollziehen, wie Auerbach meint, aber ein wichtiges Factum spricht doch sehr gegen die einseitig physikalische Färbetheorie. Es ist dies keine Ausnahme, welche etwa die Regel gerade erst

[illegible]

verschaffen. Hierher gehört erstens die Thatsache, dass es [illegible] bare Substrate giebt: Mastzellenkörner, eosinophile Körnungen, welche nicht mit allen Farbstoffen, sondern nur mit einer Klasse derselben, entweder der basischen oder sauren färbbar sind (Substrate absoluter Basophilie und Oxyphilie, s. u.). Erfolgte die Farbstoffaufnahme lediglich nach physikalischen Gesetzen, so müsste jede poröse, überhaupt färbbare und imbibible Materie, auch mit den Lösungen aller Farbstoffe färbbar sein. Ferner ist es einzig und allein auf chemische, bei der Färbung massgebenden Momente zurückzuführen, dass gleich nuancirte Farbstoffe sich zwar im allgemeinen physikalisch-electiv gleich verhalten, im besonderen aber doch specifische, nur auf ihre verschiedene chemische Constitution zurückzuführende Unterschiede [illegible] Methylgrün, Malachitgrün, Chromgrün [illegible] Methylenblau, Capriblau, Phenylenblau [illegible] Wasserblau etc.). Dass Chromogene [illegible] ohne elektrochemisch differente Gruppen [illegible] hört auch hierher. Vor allem aber [illegible] tiellen Combinationsfärbungen [illegible] von Farbstoffen verschiedener [illegible] wir uns jetzt [illegible] Ausschlag gebend. **Diese chemischen [illegible] Färbungen [illegible] denn auch, welche Schlüsse auf die [illegible] Natur der färberischen Substrate ermöglichen [illegible]**

Auf den [illegible]

[illegible]

als solcher besonders zu würdigen ist, dass allerdings gewöhnlich bei diesen Färbungen zu demonstrativen Zwecken der Kernfarbstoff die dunklere, der Plasmafarbstoff die hellere Componente des Farbgemisches repräsentirt Wir sind gewöhnt, den Kern dunkel in hellerer Umgebung zu sehen. Dazu kommt, dass dunkle Kernfarben die Structur der Kerne distincter erkennen lassen, wie die transparenten linksspectralen Farben, und, da wir erkannt haben, dass das architectonische Gefüge der Kerngerüste ein relativ weites, das der Zellleiber ein engeres ist, wird durch Gemische aus dunklen Kern- und hellen Plasmafarbstoffen auch obendrein noch grössere physikalische (Wasser-) Echtheit garantirt. Weil diese Farbstoffcombination aus rein äusserlichen und lediglich praktischen Motiven in angegebener Weise vorgenommen wird, ohne unbedingt nothwendiges Ingredienz zu sein, und weil daher auch in jedem anderen, d. h. im umgekehrten Fall das Färbeergebniss stets im Princip das gleiche ist, dass nämlich stets die Kerne den basischen, das Plasma den sauren Farbstoff, ohne Rücksicht auf seine Nuance, an sich reissen, so darf obiger in praxi allerdings prävalirender Färbungseffect, als seinem Wesen nach von untergeordneter und nebensächlicher Bedeutung, auch nicht im Auerbach'schen Sinne verwerthet werden. Nur bei Gemischen von Farbstoffen gleichen Charakters sind, entsprechend der Porenweite der Substrate, die dunkelen, grossmolekularen Farbstoffe auch karyophil, die hellen dagegen plasmophil, was aber nicht Ausfluss der Art ihrer chemischen Gruppen, sondern nur der Grösse ihrer Moleküle ist; nur hier erweisen sich umgekehrt die Kerne als cyanophil, die Zellleiber etc. als xanthophil, was aber mit ihrer jeweiligen Basophilie oder Oxyphilie nichts zu thun hat, sondern nur nach Maassgabe ihrer mechanischen Structur sich vollzieht. Im Allgemeinen also deckt sich Auerbach's Cyanophilie und Erythrophilie nicht mit Basophilie und Oxyphilie, sondern bedeutet etwas ganz anderes; sie kann keinenfalls beanspruchen, letztere überhaupt zu ersetzen und an ihre Stelle zu treten, da sie nur untergeordnete Bedeutung hat. Will man sie überhaupt gelten lassen, so muss man sich vergegenwärtigen, dass sie nur physikalische, nicht chemische Begriffe zum Ausdruck bringt, u

dass diese Bezeichnung überhaupt bei Färbungen mit neutralen Gemischen nicht anwendbar ist, da aus diesen mit Sicherheit nur Schlüsse über die chemische Natur der Substrate zu ziehen sind. Sie kommt eben nur zur Geltung bei simultanen differentiellen Combinationsfärbungen mit einseitig basischen oder sauren Farbgemischen und sagt bloss über die Dichte der gefärbten Materie aus. Hat man also mittels neutraler Gemische die Art der allgemeinen Chromatophilie, die Basophilie oder Oxyphilie bestimmter Gewebstheile festgestellt, so mögen dann einseitige basische oder sauere Gemische die speciellen Dichtigkeitsverhältnisse weiter eruiren helfen.

Neutrale Farbengemische, wie wir sie für unsere Zwecke brauchen, müssen nun solche sein, die nicht bloss Farbstoffe verschiedener Nuance enthalten, sondern auch zugleich Farbstoffe verschiedenen chemischen Charakters, d. h. wenigstens einen solchen, den wir nach unserer Definition in Capitel I als basisch bezeichnet haben, sowie einen anderen Vertreter aus einer der 4 Gruppen der sauren Farbstoffe. Wie hier, wo es sich um Schlüsse auf die natürliche chemische Affinität der Gewebe handelt, chemische Vorbehandlungen des Substrates (Beizen etc.) auszuschliessen sind, so sind auch chemische Zusätze zu den Farblösungen thunlichst auszuschliessen, es sei denn, dass man auch hier nur lediglich morphologische Zwecke verfolgt. Zu mikrochemischen Studien färbt man also in wässerigen Lösungen; desgleichen sind natürlich auch etwaige Verwendungen specifischer Farbstoffe mit den nöthigen Einschränkungen und Reductionen zu begutachten, da ja z. B. Methylgrün nicht alles Basophile, sondern nur die basophilen Kerne grün gefärbt erscheinen lässt, zu panoptischen Zwecken daher Gemische, die Methylgrün als einzig basische Componente enthalten, wenig geeignet sein dürften. Entsprechend sind die besonderen Abweichungen zu würdigen, die verschiedene neutrale Gemische aus entsprechenden Farbstoffen gleicher Nuance und gleichen Charakters, aber verschiedener Sonderconstitution aufweisen (Methylenblau — S-Fuchsin; Capriblau — Azosäurerubin). Schliesslich sind auch für die chemisch-differentiellen Combinationsfärbungen ebenso wie für die physikalisch-differenzirenden Gemische aus Farbstoffen einheitlichen Cha-

rakters etwaige Wirkungen der Tinctorialkraft möglichst auszuschliessen, indem man thunlichst Farbstoffe gleicher Tinctorialkraft, oder, bei zu verschiedener Nuance (d. h. Mol.-Vol.), wenigstens möglichst entsprechende Massverhältnisse verwendet, damit nicht Verdrängung des einen Farbstoffs durch den anderen eintritt, z. B. bei einem hellen basischen und dunklen sauren Componenten (s. u. S. 187).

Wir hatten gehört, dass es eine grosse Zahl von Farbstoffen giebt, die in ihrem Charakter nicht deutlich ausgeprägt sind, sondern basische und saure Eigenschaften in sich vereinen, indem sich die Seitengruppen untereinander, oder die Seitengruppen das Chromophor zu paralysiren trachten, oder indem schwächer basische (helle) Farbstoffe (Malachitgrün, Anilingelb) relativ saure, plasmophile Eigenschaften aufweisen. Würde nun der betreffende, schwach basische Farbstoff nicht viel schwächer elektronegativ sein als der schwach saure, so würde de re kein neutrales Farbgemisch entstehen, sondern ein Gemisch aus Farbstoffen des gleichen, und zwar mehr weniger indifferenten Charakters. Es würde nicht nur eine sehr unechte Färbung entstehen, sondern das Ergebniss würde auch der Natur der Farbmischung entsprechend kein chemisch-electives, sondern ein physikalisch-electives sein. Es würde keine chemische Election Platz greifen können, sondern an ihre Stelle würden wieder die Gesetze der physikalischen Election, der Cyanophilie und Basophilie treten. Dazu ist nur zu bemerken, dass es völlig indifferente Farbstoffe nicht giebt, da ja dieselben nicht nur unecht, sondern gar nicht färben würden. Malachitgrün, Anilingelb, Amidoazobenzol haben stets basischen, Wasserblau, Resorufin, Dioxymonamidotriphenylmethan stets sauren Charakter; gilt doch das Gesetz, dass eine basische auxochrome Amidogruppe stärker ist als eine saure auxochrome Oxygruppe, zwei Oxygruppen aber stärker als eine Amidogruppe, eine Sulfogruppe stärker als noch so viel Amidogruppen u. s. f. (s. Cap. I). Es zeigt sich daher hier ebenso wie bei Gemischen aus ausgesprochen basischen und sauren Farbstoffen, dass, falls natürlich die Gemische in ihren Concentrationsverhältnissen nach den oben entwickelten Principien der differentiellen Combinationsfärbung combinirt waren, dass stets die Kerne den basischen

Farbstoff, mag er auch noch so hell sein, stets die Plasmen den sauren, noch so blaustichigen Farbstoff aufnehmen.

Ueber die Herstellung der sogenannten neutralen, aus basischen und sauren Farbstoffen bestehenden Gemische besteht nun die Regel, dass wässerige Lösungen derselben nur zu Stande kommen und möglich sind, wenn der eine oder der andere Farbstoff in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Man pflegt bei Mischungen von Methylenblau und Eosin (Plehn, Czenczinky, Ehrlich, Romanowsky, Rosin, L. Michaelis) den basischen Farbstoff im Ueberschuss (s. S. 161) vorhanden sein zu lassen, da das Eosin nicht nur weit heller als Methylenblau ist und daher auch weit leichter und stärker diffundirt, sondern auch eine ausserordentlich starke tinctorielle Kraft besitzt, sodass es auch von dem im Ueberschuss vorhandenen blauen Farbstoff nicht verdrängt wird. Aus saurem Eosin und basischem Methylenblau bildet man also das neutrale eosinsaure Methylenblau in der Weise, dass man sich 1 Mol. von Tetrabromfluoresceïn, einer zweibasischen Säure, mit 2 Mol. der Methylenblaubase verbinden lässt, also eine bibasische Verbindung des Eosin herstellt. Bei den üblichen sonstigen neutralen Gemischen, die gewöhnlich aus Farbstoffen schwächeren Tinctionsvermögens bestehen, sind meistens die saueren Farbstoffe im Ueberschuss vorhanden (s. S. 182, 186, und 187).

Während wir nämlich bis jetzt nur basische und saure Farbstoffe kennen gelernt haben, müssen wir uns bei Gelegenheit der aus diesen beiden herzustellenden Gemischen, welche uns über die Basophilie der Kerne und die Oxyphilie der plasmatischen Substanzen Auskunft geben sollen, auch noch mit einer dritten, allerdings im Handel nicht vorkommenden Art von Farbstoffen, den neutralen, beschäftigen, zu denen, als solchen sogar ebenfalls gewisse Gewebsbestandtheile, wie die neutrophilen ε-Granula, eine specifische chemische Affinität aufweisen. Während wir im basischen Farbstoff als das färbende Princip eine Farbbase erkannt haben, im Fuchsin das Rosanilin, im sauren Farbstoff S-Fuchsin aber die Rosanilinsulfosäure das färbende Princip ist, so haben wir unter neutralen Farbstoffen salzartige Verbindungen aus einer Farbbase mit einer Farbsäure zu verstehen, wie sie beim Mischen basi-

scher und saurer Farbstoffe unter chemischen Umsetzungen zu Stande kommen. Mischt man demnach beispielsweise den sauren Farbstoff pikrinsaures Ammon mit dem basischen Farbstoff salzsaures Rosanilin, so bildet sich in dem neutralen Gemisch Salmiak und daneben pikrinsaures Rosanilin, ein neutraler Farbstoff. Die Herstellung wässriger Lösungen neutraler Farbgemische und die Färbung mit denselben bedeutet also nichts anderes wie die Herstellung von Lösungen neutraler Farbstoffe und Färbung mit solchen.

Im Gegensatz zu den basischen und sauren Farbsalzen, die aus färbenden Principien und indifferenten Componenten bestehen, sind die aus zwei färbenden Principien bestehenden neutralen Farbsalze als solche, rein dargestellt, in Wasser nicht nur schwer löslich, sondern so gut wie unlöslich. Sie lösen sich aber ausser unter Dissociation in organischen oder anorganischen Säuren auch in einem Ueberschuss der Farbbase oder Farbsäure. Unter gewöhnlichen Verhältnissen, wo es sich um Mischungen von Farbstoffen geringerer T.-K. und zwar dunkler Kern- und heller Plasmafarbstoffe handelt, löst man den bei der Mischung entstehenden wasserunlöslichen Niederschlag des neutralen Farbstoffs in einem geringen Zusatz von Lösung des sauren Farbstoffs wieder auf. Auf dieser Lösung des sich bildenden neutralen Farbsalzes beruht auch die von uns oben (s. o. S. 160) betrachtete Art der Entfärbung basischer Farbstoffe durch saure.

Bei der Färbung mit Lösungen basischer Farbsalze wird nun von den basophilen Gruppen der färbbaren Substrate, nach Diassociation des Farbsalzes, die in Freiheit gesetzte farblose Farbbase aufgenommen, die mit der Gewebssäure wieder eine salzartige Verbindung von derselben Nuance des ursprünglichen Farbsalzes bildet; bei Färbung mit sauren Farbsalzen ist das Gleiche der Fall mit der färbenden Säure. Hier ist bei der Gleichheit zwischen Nuance der nachherigen Färbung und des vorherigen Farbstoffes die intermediäre chemische Zersetzung nicht so in die Augen springend und leicht nachzuweisen. Ganz ebenso aber tritt bei Färbung mit in Lösung gehaltenen neutralen Farbstoffen eine Zersetzung des Farbsalzes seitens der färbbaren Substrate ein, insofern als die basophilen Sub-

stanzen das basische Princip, die oxyphilen das saure Princip an sich reissen. Hier aber bildet die vom basophilen Gewebe aufgenommene farblose Farbbase mit dem Gewebe eine salzartige Verbindung, dessen Nuance von der des neutralen Farbsalzes erheblich abweicht, da letzteres eine Mischfarbe aus der Nuance des basischen und sauren Farbstoffs aufweist. Somit spricht ganz besonders das Ergebniss mit Färbungen neutraler Farbstoffe für die chemische Theorie der Färbvorgangs. Nur äusserst wenige „neutrophile“ Substanzen giebt es, die sich in der neutralen Mischung, d. h. der Auflösung des neutralen Farbstoffes in einer anorganischen Salz-Mutterlauge, im Mischton der beiden Componenten färben, sei es, dass sie das neutrale Farbsalz als solches aufnehmen und demnach physikalisch binden, wie solches bei der Vereinigung einer einsäurigen (Monamido)-Farbbase mit einer einbasigen Säure ohne zur Verankerung mit dem Gewebe freibleibende haptophore Affinitäten der Fall sein könnte; sei es, dass die betreffenden neutrophilen Substanzen gleich stark basische und saure Gruppen gleichzeitig neben einander enthalten, so dass nach Dissociation des neutralen Salzes, beider Componenten einzeln aufgenommen und gleichmässig chemisch gebunden werden. Der erstere Fall ist weniger wahrscheinlich, da diese Substrate ja bei physikalischer Bindung dann doch auch mit einzelnen basischen und sauren Farbstoffen färberisch darstellbar sein müssten, was bei den ε-Granulis nicht der Fall ist, welche nur mit Neutralfarbstoffen färbbar sind und daher überhaupt durch solche neutrale Gemische erst morphologisch festgestellt werden konnten und bekannt wurden. Andernfalls müsste dann auch die Salzfarben physikalisch bindende Baumwolle mit neutralen Farbstoffen färbbar sein, was nicht der Fall ist. Ob sich die Farbstoffaufnahme nach der zweitgenannten Möglichkeit vollzieht, ist auch schwer zu entscheiden. Elektrochemisch indifferente Gruppen, die absolut elektrochemisch neutrale Farbstoffe in chemischer Weise verankern, sind schwer vorzustellen. Andernfalls würden bei der Salzbildung einer mehrbasigen Säure mit Farbbasen, die nicht gerade Monamidoprodukte sind, basische Gruppen zur Verankerung frei bleiben, desgleichen saure Gruppen bei der Salzbildung einer polyaciden Farbbase mit einer Dioxy- oder Disulfosäure (s. u. S. 210).

Bildet sich eine polyacide Verbindung einer Polyamidobase mit einer Monosäure, oder eine polybasische Verbindung einer Polycarbonsäure etc. mit einer Monamidobase, so ist es fraglich, ob und in welcher Weise sich die neutrophilen Substanzen mit dieser Verbindungen tingiren. Dasselbe ist der Fall, wenn sich eine Monamidobase (Anilingelb) mit einer monobasische Säure (Echtgelb, Sudan) verbindet. Es entstehen mehr weniger in sich neutrale Farbstoffe: nur gilt auch hier die Regel, dass eine Imidgruppe stärker basisch ist als eine Oxygruppe sauer, eine Sulfongruppe stärker sauer, als zwei Amidogruppen basisch sind etc. Mit gewöhnlichen in sich neutralen Farbstoffen (Amidooxyazobenzol) sind die ε-Granula aber nicht färbbar. Ferner steht auch der Einfluss auf die Färbbarkeit nicht fest, wenn man starke Farbbasen mit entsprechend starken Farbsäuren, schwache Farbbasen mit starken Farbsäuren vereinigt, oder das umgekehrte Verhältniss obwalten lässt. Empirisch ist nur festgestellt worden, dass es sich empfiehlt, als Farbbasen Chromoammoniake anzuwenden, also Triamidoprodukte, und mit ihnen von Carbonsäuren grosser T.-K. polybasische Verbindungen, von ihnen mit Sulfosäuren geringer T.-K. polyacide Verbindungen herzustellen (s. S. 181).

Aus dem Verhalten der ε-Granula zeigt sich aber jedenfalls, dass Substrate, die sich mit gewöhnlichen Farbstoffen nicht ohne weiteres tingiren lassen, deshalb noch lange nicht überhaupt unfärbbar zu sein brauchen; sie könnten ja nämlich sehr wohl neutrophil sein, wo sich aber die neutrophile Substanzen auch chemisch veehalten mögen. Alle übrigen farbbaren Substrate, die bei singulärer Färbung sowohl basische wie saure Farbstoffe aufnehmen, also wohl auch saure neben basischen Gruppen enthalten, zeigen bei neutralen Gemischen eine chemische Election, verhalten sich entweder deutlich basophil oder oxyphil zum Beweis, dass entweder die elektronegativen oder elektropositiven Gruppen bei ihnen überwiegen. Diese chemische Election eines bestimmten Substrats ist stets allgemein die gleiche, mag das Gemisch nun aus Malachitgrün + S-Fuchsin oder Capriblau + Azosäurerubin oder sonst welchen möglichen Componenten bestehen. Sie ist also immanent und constant, und ändert sich bei geringfügigen chemischen Abänderungen der

Farbstoffe, d. h. principiell unwesentlicher Variation der Farbmischungen, nicht.

Unter den vorhin erwähnten neutrophilen Substanzen könnte man nun ebanfalls, je nach der Dichte und Weite ihrer Poren solche, die cyanophil wären, von anderen xanthopbilen unterscheiden, zu welchem Zweck man vier Farbstoffe, zwei basische und zwei saure, oder auch zwei neutrale Farbstoffe oder Lösungen mit einander mischen müsste. Dabei wäre es natürlich gleich, ob z. B. mittelweite, grün färbbare Substrate neutrale Farbstoffe aus gelben basischen und blauen sauren, oder blauen basischen und gelben sauren Componenten aufnähmen. Man müsste also Gemische aus 4 möglichst verschieden nuancirten basischen und sauren Farbstoffen herstellen, damit 2 verschieden nuancirte neutrale Farbstoffe entstehen.

Nicht alle Farbstoffe sind nun in rein practischer Hinsicht zu solchen neutralen Gemischen mit gleichem Vortheil zu verwenden. Es eignen sich am besten hierzu nur diejenigen Farbbasen, die die sogenannte Ammoniumgruppe enthalten, wie Methylgrün, Methylenblau, Amethyst, Pyronin, Rhodamin etc. Ungeeignet sind besonders sonstige Triphenylmethane (Fuchsin, Malachitgrün, Methylviolett, Vesuvin, Phosphin) und Indazine (Safranin, Neutralroth). Von sauren Farbstoffen sind am besten geeignet möglichst stark diffundirende, unechte und leicht lösliche Salze, also besonders der hellen Polysulfosäuren der Klasse 1 (s. o. S. 142), (Orange G, Narceïn, S-Fuchsin). Am wenigsten geeignet, ja eigentlich practisch als völlig ungeeignet haben mit Ausnahme des Eosin die Carbonsäuren, Phenolfarbstoffe (Oxyfarben) und Nitrofarben zu gelten. Immerhin würde theoretisch das Färbergebniss auch mit ihnen das gleiche sein, wenn man auch lieber aus äusseren Gründen für das engporige Plasma statt ihrer helle leicht diffundirende Polysulfosäuren benutzt, wie man ja auch für die weitporigen Kerne dunkle, relativ schwer lösliche Farbbasen verwendet.

Mischt man nun eine concentrirte Lösung von Methylenblau, dem salzsauren Salz einer schwefelhaltigen Farbbase, tropfenweise allmälig so weit mit einer concentrirten Lösung von S-Fuchsin, dem Natronsalz der Rosanilinmonosulfosäure,

bis der gebildete dichte Niederschlag des neutralen Farbstoffs eben wieder gelöst ist, wozu etwa 1 Vol. blauer und 5 Vol. rother Farblösung erforderlich sind, so bildet sich eine leicht lösliche „triacide“ Verbindung des Methylenblau, bei der alle drei basischen Gruppen dieses Ammoniumfarbstoffes mit dem sauren Farbstoff verbunden, alle Affinitäten also gesättigt sind. Schon durch einen Ueberschuss von Wasser wird diese triacide Verbindung leicht in schwer lösliches monacides Methylenblau und freie Rosanilinmonosulfosäure zerlegt, ebenso etwa, wie sich gelbes Rosanilintrichlorhydrat durch Wasser in rothes Monochlorhydrat (Fuchsin) und Salzsäure spaltet (s. Capitel I). Nach diesem Princip lassen sich sehr leicht neutrale Gemische, die einen Componenten gemeinschaftlich haben, mit einander combiniren, so dass die fertige Farblösung drei Farbstoffe gemischt und mithin zwei neutrale Farbstoffe enthält. Man kann somit eine neutrale Methylenblau-Orange-Mischung mit einer neutralen Methylenblau-S-Fuchsin-Mischung in rationellen Verhältnissen combiniren, oder eine neutrale Methylenblau-Orange-Mischung mit einer neutralen Pyronin-Orange-Mischung. Dies ist principiell etwas anderes, als wenn etwa im ersten Fall zwei Affinitäten des Methylenblau mit Orange, eine mit S-Fuchsin gesättigt wären, oder im letzten Fall die eine Sulfogruppe des Orange ein Molekül Methylenblau, die andere ein Molekül Pyronin verankert hielte. Das erstere, aus dem basischen Methylenblau und den zwei sauren Farbstoffen S-Fuchsin-Orange bestehende Gemisch giebt Gelegenheit, gleichzeitig die Cyanophilie und Xanthophilie sowohl der neutrophilen wie der oxyphilen Elemente zu studiren; das letztere Methylenblau-Pyronin-Orangegemisch erlaubt ebenso das Studium der physikalisch verschieden dichten neutrophilen sowie der basophilen Substanzen.

Bei der Beurtheilung von Substraten, die mit triaciden Farblösungen tingirt sind, ist sehr zu beachten, dass der sich bildende neutrale Farbstoff hier ja in einem Ueberschuss des sauren gelöst ist. Aus descriptiven Rücksichten wird man in praxi ja stets einen dunklen Kern- und hellen Plasmafarbstoff wählen; für die theoretische Farbchemie aber ist wichtiger der Fall, dass umgekehrt ein heller basischer (Anilingelb, Thio-

flavin T) und saurer dunkler (Bordeaux, Wasserblau, Indulin) Farbstoff mit einander combinirt werden. Würde nun letzterer in zu grossem Ueberschuss vorhanden sein, so könnte er in Folge seiner grösseren T.-K. leicht aus den weitporigen Kernen den chemisch adäquaten aber physikalisch unechten hellen, basischen verdrängen und ihn substituiren, so dass eine Bestätigung der Auerbach'schen Lehre vorgetäuscht würde. Es würde sich daher empfehlen, auch hier, wie beim Methylenblau-Eosin-Gemisch (s. oben S. 181) nicht eine polyacide Verbindung des basischen, sondern polybasische des sauren Farbstoffs herzustellen, d. h. also den neutralen Farbstoff in einem kleinen Ueberschuss des basischen wieder aufzulösen. Zu diesem Zweck müsste man also leichter diffundirende dunkle Polysulfosäuren mit höher constituirten echteren hellen Farbbasen (Auramin, Vesuvin) verbinden.

Im Uebrigen würde, wenn das zu färbende Gewebe ferner nur aus basophilen und oxyphilen Gewebstheilen bestände, ein mässiger Ueberschuss sauren Farbstoffs nicht viel zu bedeuten haben, da der neutrale Farbstoff einfach in seine zwei conträren Componenten gespalten wird. Von Wichtigkeit ist aber dies Moment für den Fall, dass neutrophile Gewebstheile vorliegen. Der neutrale Farbstoff wird nämlich, da er ja eine dunkel nuancirte Quote enthält, auch dunkel erscheinen und also ein sehr grosses und complexes Molekularvolumen haben. Er kann also die neutrophilen Substanzen nur anfärben, wenn diese entsprechende Porenweite aufzuweisen haben. Wird ein Blutpräparat all zu stark erbitzt, so nehmen die neutrophilen ε-Granula aus einer gewöhnlichen triaciden Mischung nicht mehr den dunklen neutralen, sondern den im Ueberschuss vorhandenen helleren sauren Farbstoff allein auf, erscheinen demnach pseudoeosinophil.[1]) Bei angemessener Fixation aber ist neutrophile Substanz absolut neutrophil, nimmt nur neutrale, keine anderen basischen oder sauren Farbstoffe auf, ebenso wie echte eosinophile Granula nur saure Farbstoffe aufnehmen, absolut eosinophil sind. Absolut neutrophil sind die Specialgranulationen bei Mensch, Affen, Hund und Schwein. Im Gegensatz dazu sind die Specialgranulationen andrer Thiere, wie man sagt, „amphophil".

Als amphophil bezeichnete man bis dato Körnungen, die keine absolute einseitige Chromatophilie aufweisen, sondern sich auch gleichzeitig in Gemischen entgegengesetzten Charakters oder, bei singulärer Färbung, mit Farbstoffen entgegengesetzten Charakters tingibel zeigen. Von derartiger Amphophilie unterscheidet man verschiedene Formen, eine die sowohl basischen wie sauren Farbstoffen zugänglich ist; solche, die für neutrale und basische, oder neutrale und saure; oder sogar solche, die für basische, neutrale und saure Farbstoffe zugleich aufnahmefähig erscheint, vorausgesetzt natürlich, dass die präformirten nativen Verhält-

1) Aehnlich sind bisweilen im gonorrhoischen Eiter die Granula der polynucleären Leukocyten nicht nur neutrophil, sondern auch, wie Färbungen mit dem dreifach sauren Glyceringemisch beweisen, zugleich eosinophil.

bis der gebildete dichte Niederschlag des neutralen Farbstoffs eben wieder gelöst ist, wozu etwa 1 Vol. blauer und 5 Vol. rother Farblösung erforderlich sind, so bildet sich eine leicht lösliche „triacide“ Verbindung des Methylenblau, bei der alle drei basischen Gruppen dieses Ammoniumfarbstoffes mit dem sauren Farbstoff verbunden, alle Affinitäten also gesättigt sind. Schon durch einen Ueberschuss von Wasser wird diese triacide Verbindung leicht in schwer lösliches monacides Methylenblau und freie Rosanilinmonosulfosäure zerlegt, ebenso etwa, wie sich gelbes Rosanilintrichlorhydrat durch Wasser in rothes Monochlorhydrat (Fuchsin) und Salzsäure spaltet (s. Capitel I). Nach diesem Princip lassen sich sehr leicht neutrale Gemische, die einen Componenten gemeinschaftlich haben, mit einander combiniren, so dass die fertige Farblösung drei Farbstoffe gemischt und mithin zwei neutrale Farbstoffe enthält. Man kann somit eine neutrale Methylenblau-Orange-Mischung mit einer neutralen Methylenblau-S-Fuchsin-Mischung in rationellen Verhältnissen combiniren, oder eine neutrale Methylenblau-Orange-Mischung mit einer neutralen Pyronin-Orange-Mischung. Dies ist principiell etwas anderes, als wenn etwa im ersten Fall zwei Affinitäten des Methylenblau mit Orange, eine mit S-Fuchsin gesättigt wären, oder im letzten Fall die eine Sulfogruppe des Orange ein Molekül Methylenblau, die andere ein Molekül Pyronin verankert hielte. Das erstere, aus dem basischen Methylenblau und den zwei sauren Farbstoffen S-Fuchsin-Orange bestehende Gemisch giebt Gelegenheit, gleichzeitig die Cyanophilie und Xanthophilie sowohl der [illegible] wie der [illegible] Elemente zu studiren; das [illegible] Methylenblau-Pyronin-Orangegemisch erlaubt [illegible] der [illegible] verschiedenen dichten neutro- [illegible] Substanzen.

[illegible] mit [illegible] Farblösungen [illegible] bildende neutrale Farb- [illegible] Aus descriptiven [illegible] dunklen Kern- und hellen [illegible] aber ist wichtiger [illegible] Anilingelb, Thio-

flavin T) und saurer dunkler (Bordeaux, Wasserblau, Indulin) Farbstoff mit einander combinirt werden. Würde nun letzterer in zu grossem Ueberschuss vorhanden sein, so könnte er in Folge seiner grösseren T.-K. leicht aus den weitporigen Kernen den chemisch adäquaten aber physikalisch unechten hellen, basischen verdrängen und ihn substituiren, so dass eine Bestätigung der Auerbach'schen Lehre vorgetäuscht würde. Es würde sich daher empfehlen, auch hier, wie beim Methylenblau-Eosin-Gemisch (s. oben S. 181) nicht eine polyacide Verbindung des basischen, sondern polybasische des sauren Farbstoffs herzustellen, d. h. also den neutralen Farbstoff in einem kleinen Ueberschuss des basischen wieder aufzulösen. Zu diesem Zweck müsste man also leichter diffundirende dunkle Polysulfosäuren mit höher constituirten echteren hellen Farbbasen (Auramin, Vesuvin) verbinden.

Im Uebrigen würde, wenn das zu färbende Gewebe ferner nur aus basophilen und oxyphilen Gewebstheilen bestände, ein mässiger Ueberschuss sauren Farbstoffs nicht viel zu bedeuten haben, da der neutrale Farbstoff einfach in seine zwei conträren Componenten gespalten wird. Von Wichtigkeit ist aber dies Moment für den Fall, dass neutrophile Gewebstheile vorliegen. Der neutrale Farbstoff wird nämlich, da er ja eine dunkel nuancirte Quote enthält, auch dunkel erscheinen und also ein sehr grosses und complexes Molekularvolumen haben. Er kann also die neutrophilen Substanzen nur anfärben, wenn diese entsprechende Porenweite aufzuweisen haben. Wird ein Blutpräparat all zu stark erhitzt, so nehmen die neutrophilen ε-Granula aus einer gewöhnlichen triaciden Mischung nicht mehr den dunklen neutralen, sondern den im Ueberschuss vorhandenen helleren sauren Farbstoff allein auf, erscheinen demnach pseudoeosinophil.[1]) Bei angemessener Fixation aber ist neutrophile Substanz absolut neutrophil, nimmt nur neutrale, keine anderen basischen oder sauren Farbstoffe auf, ebenso wie echte eosinophile Granula nur saure Farbstoffe aufnehmen, absolut eosinophil sind. Absolut neutrophil sind die Specialgranulationen bei Mensch, Affen, Hund und Schwein. Im Gegensatz dazu sind die Specialgranulationen andrer Thiere, wie man sagt, „amphophil".

Als amphophil bezeichnete man bis dato Körnungen, die keine absolute einseitige Chromatophilie aufweisen, sondern sich auch gleichzeitig in Gemischen entgegengesetzten Charakters oder, bei singulärer Färbung, mit Farbstoffen entgegengesetzten Charakters tingibel zeigen. Von derartiger Amphophilie unterscheidet man verschiedene Formen, eine die sowohl basischen wie sauren Farbstoffen zugänglich ist; solche, die für neutrale und basische, oder neutrale und saure; oder sogar solche, die für basische, neutrale und saure Farbstoffe zugleich aufnahmefähig erscheint, vorausgesetzt natürlich, dass die präformirten nativen Verhält-

1) Aehnlich sind bisweilen im gonorrhoischen Eiter die Granula der polynucleären Leukocyten nicht nur neutrophil, sondern auch, wie Färbungen mit dem dreifach sauren Glyceringemisch beweisen, zugleich eosinophil.

	Färbbarkeit in basischen Farbstoffen und Gemischen	Färbbarkeit in sauren Farbstoffen und Gemischen	Aus neutralen, kein Methylgrün enthaltenden Gemischen Aufnahme des basischen Farbstoffs	sauren Farbstoffs	neutralen Farbstoffs	Bezeichnung	Beispiel
	+	—	+	—	—	absolut basophil	Mastzell körne
	+	+	+	—	—	basophil	Zellkern
	—	+	—	+	—	absolut oxyphil	Eosinoph Körne
	+	+	—	+	—	oxyphil	Zellleiber, moglobin, cialgranula d. Kanincl
5.	—	—	—	—	+	absolut neutrophil	ε-Granula Menschen
6.	+	—	—	—	+	neutrophil	Specialgra lation d. K
7.	—	+	—	—	+		
8.	+	+	—	—	+		

No. 2, 4, 8 dieser Tabelle wäre nach der früheren Auffassung, welcher nicht die positive oder negative Färbbarkeit in neutralen Gemischen, sondern in basischen und sauren zu Grunde lag, als amphophil bezeichnet worden.

Im übrigen sind die sogenannten amphophilen Special-Granula nun besondere specificirte Granula für sich, und sind ihrem Wesen nach streng zu unterscheiden von den wasserhaltigen, jungen oder gequollenen eosinophilen und Mastzellenkörner, die sich tinctoriell allerdings ebenso wie jene verhalten, aber stets in einer Zelle zusammen, mit anders färbbaren, gesunden und reifen eosinophilen Granulis vorkommen. Einen Uebergang von amphophilen Specialkörnungen zu eosinophilen Universalkörnungen, ebenso wie die Entstehung der Amphophilen aus den Mastzellenkörnern haben wir abgelehnt; ein Connex aber zwischen jungen Mastzellenkörnern (eosinophilen) und reifen, und zwischen diesen und gequollenen existirt natürlich. Im Uebrigen sind nicht nur amphophile Granula färberisch den jungen eosinophilen oder jungen Mastzellenkörnern gleich, sondern letztere gleichen sich färberisch auch untereinander.

Während aber die specifisch „amphophilen“ Granula einerseits basophiler als echte reife eosinophile Granula zu sein scheinen, dürften sie andererseits oxyphiler auch als Mastzellenkörner sein, sind sie doch nicht von absoluter Chromatophilie. Bei dem Temperaturoptimum nehmen sie ausserdem aus triaciden Mischungen den neutrophilen Farbstoff, aus sauren

Gemischen das dunkle Indulin, aus basischen Gemischen die dunkle Componente auf, falls diese nicht Methylgrün ist, während bei ihrer einseitigen Tingibilität reife eosinophile Körner aus sauren Gemischen, reife Mastzellenkörner aus basischen Gemischen (Chromgrün [Methylenblau]-Fuchsin; Methylenblau-Methylenroth), die helle rothe Componente bevorzugen, nicht weil diese Farbstoffe etwa stärker sauer oder basisch wären, was gar nicht einmal immer der Fall ist, sondern weil sie kleineres Mol.-Vol. haben, welches ihrem nicht so vielseitig complicirten farbstoffbindenden Molekül besser entspricht (s. o. S. 167). Die amphophilen Substanzen, speciell die besagten neutrophilen Granulationen, verhalten sich also wie junge oder gequollene Granula, nicht in Folge Wassergehalts, sondern paratinctorieller Quoten in den Micellen, cyanophil gegenüber den reifen Mastzellenkörnungen, cyanophil aber auch gegenüber den reifen Eosinophilen (s. u. S. 201).

Aus der Färbung mit einem Gemisch saurer Farbstoffe kann man also sehen, dass die jungen eosinophilen Körner, die von Amphophilen morphologisch und chemisch zu unterscheiden sind, sich ebenso cyanophil wie letztere zu den reifen Eosinophilen verhalten, und aus einem Gemisch basischer Farbstoffe, dass junge Mastzellenkörner, ebenso wie Amphophile, sich cyanophil gegenüber den alten verhalten, aber doch von den Amphophilen auf Grund geeigneter triacider Färbungen ihrem Wesen nach zu trennen sind.

Dass die neutrophilen Substanzen bei zu starker Erhitzung des Präparates aus gewöhnlichen triaciden Gemischen mit dunklen Kern- und hellen Plasmafarbstoffen, nicht den neutralen, sondern den hellen sauren, und ebenso aus umgekehrt zusammengesetzten triaciden Gemischen nicht den neutralen, sondern den hellen basischen Farbstoff aufnehmen würden, ist bereits erwähnt. Auch hier darf aus der physikalischen Erythrophilie eine Umwandlung neutrophiler in oxyphiler Substanz ebenso wenig gefolgert werden, wie eine Umwandlung neutrophiler in basophiler Substanz, was überhaupt absurd wäre, da eher das Umgekehrte möglich sein dürfte.

Schliesslich ist nicht unwichtig, dass das Temperaturoptimum für die Fixation je nach dem Gemisch variirt. Für das Glyceringemisch, welches Farbstoffe hoher Tinctorialkraft in Glycerin gelöst enthält, ist es höher als für Triacid, die wässrige Lösung leicht diffundirender Farbstoffe. Bei demselben Temperaturgrad, bei dem die amphophilen Specialkörnungen aus dem Glyceringemisch das dunkle Indulin aufnehmen, würden sie bei Triacidfärbung pseudoeosinophil statt neutrophil erscheinen. Umgekehrt könnten echte eosinophile Körner bei allzugeringer Erhitzung aus Triacid ebenfalls neutralen Farbstoff aufnehmen und dann schwärzlich-violett gefärbt erscheinen. Man thut also gut, um vergleichbare Resultate zu erhalten, lieber nur wässrige Lösungen relativ schwach färbender Pigmente zu benutzen, also ausser dem gewöhnlichen Triacid, als basisches Gemisch etwa Chromgrün-Fuchsin-Vesuvin, als saures etwa Lichtgrün-S-Fuchsin-Narcein; oder man hat in allen drei Fällen Lösungen echter differenterer Farbstoffe mit Glycerinzusatz anzuwenden, also ein Methylenblautriacid oder Methylenblau-

Eosingemisch, ferner das dreifach saure Glyceringemisch und eine Mischung von Methylenblau + Schwefel-Pyronin (Neutralroth, -Safranin, Methylenroth) als basisches Gemisch. Hier zeigt sich dann ferner, dass α-Granula intensiver gefärbt als oxyphile Plasmen, ferner cyanophil gegenüber dem Hämoglobin erscheinen, dagegen Mastzellenkörner intensiver gefärbt und mehr erythrophil als basische Kernsubstanz sich verhalten. Bei den Lymphocyten ist der basophile Zellkern erythrophil und weniger intensiv gefärbt als das basophile cyanophile Plasma. Bei Lymphocyten und Mastzellen sind also die Kerne weniger intensiv gefärbt als die plasmatischen Substanzen. Letztere sind bei Lymphocyten cyanophil, aber bei Mastzellen erythrophil im Vergleich zu den Kernen. Ferner haben wir schon früher gehört, dass eosinophile Körner nur saure, Mastzellenkörner nur basische Farbstoffe aufnehmen und sie sogar gegenüber stärksten Entfärbungsmitteln (Glycerin, Essigsäure) retiniren. Zellkerne dagegen sind zwar basophil, aber nicht absolut basophil, und ebenso ist Hämoglobin zwar oxyphil aber nicht absolut oxyphil, wie α-Granula, ganz abgesehen davon, dass es mehr xanthophil wie jene ist (es nimmt vom Glyceringemisch Aurantia auf und färbt sich sogar in glycerinigen Lösungen kleinmolecularer heller Farbstoffe (Picrinsäure, Vesuvin).

Dass das allgemein beliebte Triacid, welches als basische Componente Methylgrün enthält, eben deshalb, wegen der besonderen Eigenthümlichkeiten des Methylgrüns allgemein zu mikrochemischen Studien nur mit Vorsicht zu verwerthen ist, haben wir wiederholt hervorgehoben. Es giebt keine panoptischen Bilder, weil Methylgrün bei weitem nicht alle basophilen Substanzen färbt; die basophilen Lymphocytenleiber z. B. nehmen, da sie Methylgrün nicht aufnehmen können, das saure S-Fuchsin in schwacher Nuance auf. Sie sind also, wie ersichtlich, nicht nur von kräftigerer und grösserer Basophilie (s. o. S. 154, 155, 159), nicht nur cyanophiler als der Kern, sondern ebensowenig absolut basophil wie der Kern. Besser sind also für diese Zwecke neutrale oder triacide Gemische, die Methylenblau enthalten, ganz abgesehen davon, dass das dunklere Methylenblau in morphologischer Hinsicht distinctere Bilder liefert, weil es als grossmolecularer Farbstoff, obwohl es im Gegensatz zum Methylenblau-Eosingemisch gegenüber den zwei im Ueberschuss vorhandenen sauren Componenten relativ schwach vertreten ist, doch noch genügend stark zur Geltung kommt. Ebenso sagt auch ein Methylgrün-Pyroningemisch nichts über die physikalische Dichtigkeit beispielsweise der basophilen Lymphocytenleiber aus, die in diesem Gemisch, da sie Methylgrün überhaupt nicht aufnehmen können, erythrophil im Gegensatz zu den Ergebnissen der Methylenblau-Methylenrothfärbung erscheinen (s. o. S. 175).

---

§ 6. Allgemeine und besondere Ergebnisse.

Werfen wir noch kurz einen Blick auf die Betrachtungen dieses Capitels zurück.

Zuerst haben wir diejenigen Färbungen kennen gelernt, die

nur ganz bestimmte Elemente eines Präparates mit irgend welchen Mitteln und Farbstoffen zur Darstellung bringen wollen. Es sind dies die monochromatischen singulären Färbungen und ihre Abarten, die auf dem Princip der maximalen Entfärbung, d. h. der Tinctorialkraft der Farbstoffe beruhen. Sie stützen sich darauf, dass ein Farbstoff von mehreren Elementen dasjenige sich aussucht, bezw. allein echt färbt, für welches er das adäquateste Mol.-Vol. hat, und von zwei Farbstoffen derjenige successiv oder auch simultan das gewünschte Element am echtesten färbt und somit allein zur tinctoriellen Geltung bringt, der das grössere bezw. adäquatere Mol.-Vol. besitzt.

Dann sprachen wir von den polychromatischen panoptischen Färbungen, die möglichst viele Elemente in möglichst differenten Farben hervortreten lassen. Geschieht dieses auf successivem Wege (progressiv direct, oder regressiv indirect), so sind genaue Vorschriften über Concentration der Farblösungen und Dauer der Einwirkung nöthig, da sonst die Resultate der Methoden, obwohl sie natürlich auch auf den chemischen Eigenschaften der Farbstoffe beruhen können, aber es nicht brauchen, vielmehr, soweit die Echtheit der Färbungen in Betracht kommt, allein oder wesentlich auf den physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe basiren — da sonst die Resultate dieser Methoden inconstant sind.

Im Gegensatz dazu beruhen die simultanen Combinationsfärbungen im Wesentlichen auf chemischen Vorgängen, wennschon sie über die allgemeine chemische Reaction der Gewebe nur in bestimmten Fällen einen Schluss zulassen.

Man thut zweckmässig, wenn bei bestimmten Färbungen feststeht, dass es sich um chemische Vorgänge handelt, dann zu versuchen, die dafür etwa bis dahin gebrauchten successiven Doppelfärbungen durch simultane Combinationsfärbung zu ersetzen.

Umgekehrt kann man schliessen, dass überall dort, wo es nicht gelingt, Combinationsfärbungen, d. h. Farbgemische mit Erfolg anzuwenden, wo also Doppelfärbung ausschliesslich auf successivem Wege und womöglich nur durch fractionirte Färbung oder nach Entfärbung zu erreichen ist, dass dort im Wesentlichen physikalisch-mechanische Momente vorherrschen.

Im Grossen und Ganzen kann man sagen: Man erkennt chemische Färbungen daran, dass sie auf chemische Gegenmittel, mechanische daran, dass sie auf physikalische Modificationen reagiren.

Ein Beispiel möge dieses erläutern.

Picrocarmin ist ein Gemisch von picrinsaurem Ammon und neutralem carminsaurem Ammon. Färbt man allein mit der Carminlösung, so wird alles Gewebe diffus roth, die Kerne allerdings stärker als die Zellleiber etc. Fügt man aber picrinsaures Ammon gleicher Concentration hinzu, so gewinnt die Färbung an Distinction, indem z. B. bei Muskeln die Muskelsubstanz rein gelb, andere Theile wie die Kerne rein roth werden. Fügt man statt des picrinsauren Salzes einen anderen Nitrofarbstoff von grösserer T.-K mit grösserer Zahl von sauren Nitrogruppen, etwa das Aurantia hinzu, so wird die Carminfärbung völlig aufgehoben, durch die starke Farbsäure extrahirt, verdrängt und substituirt, d. h. alles färbt sich diffus gelb, unabhängig von der Dauer der Färbung.

Das geschilderte Phänomen beruht darauf, dass das Myosin grössere Prädilection zur Picrinsäure als zu Carmin hat und daher aus einem Gemisch beider Componenten sich mit dem hellen gelben Farbstoff verbindet; hierdurch wird es ausser Stand gesetzt, auch noch Carmin chemisch zu fixiren, denn alle seine Affinitäten sind bereits gesättigt. Umgekehrt verhalten sich die basophilen (sauren) Kerne, die die mit Beize (Ammoniak) versetzte Carminsäure an sich reissen. Setzt man aber zu Carmin Nitrofarben, die eine stärkere Tinctionskraft allen Geweben gegenüber, also auch den Kernen gegenüber haben, so wird die Wirkung des Carmins immer mehr eingeengt und schliesslich ganz aufgehoben.

Im Gegensatz zur Musculatur beruht bei Anwendung des Picrocarmins die diffuse Färbung bei Bindegewebe und Knochen lediglich auf der Concentration des Carmins und lässt sich durch Anwendung chemischer Gegenmittel nicht beeinflussen. Nur auf dem Wege der Verdünnung, nicht aber durch Zusatz entgegengesetzter Farbstoffe gelingt es, diese Färbung zu beschränken.

Die Doppelfärbung des Muskels mit dem entsprechend zusammengesetzten Picrocarmingemisch ist also sicher auch eine chemische, die des Bindegewebes, die zuerst diffus ist und erst durch nachträgliche Entfärbungen, oder auch durch anfängliche Verdünnungen des Gemisches zur Doppelfärbung wird, vorwiegend eine physikalische Färbung.

Jede Färbung, sowohl eine physikalische wie eine chemische, kann mehr oder minder echt sein. Eine chemische, die man an ihren Reactionen auf chemische Gegenmittel erkennt, kann chemisch unecht oder echt, zugleich aber auch physikalisch unecht oder echt sein. Eine physikalische Färbung ist physikalisch unecht, wenn sie schon durch Wasser, echt wenn sie nicht einmal durch Alkohol ausgezogen wird; im letzten Falle wird sie dann meist durch Säure beseitigt.

Auf mechanischer, nur oberflächlicher Imprägnation und lockerer Adsorption beruht die Ueberfärbung des engporigen oxyphilen Hämoglobins mit violetten basischen Farbstoffen; auf inniger physikalischer Oberflächenattraction die Färbung des Quarzes mit Methylviolett. Eine chemische, aber physikalisch unechte Färbung ist die der basophilen weitporigen Kerne mit basischem hellen Methylgrün, der Mastzellenkörner mit Methylviolett. Letztere Färbung ist zugleich aber chemisch echt, ebenso wie mit Tannin gebeizte Materie mit basischen, mit Metalloxyden gebeizte mit sauren Farbstoffen chemische und auch chemisch echte (säureechte) Färbungen abgeben. Die Färbung der weitporigen basophilen Kerne im Glyceringemisch mit saurem dunklen Indulin ist eine chemische von physikalischer Echtheit, aber chemischer Unechtheit (seifenunecht). Ebenso ist die Färbung des oxyphilen engporigen Hämoglobins mit basischem hellen Vesuvin eine chemische, die physikalisch echt, aber ziemlich säureunecht ist. Beide zuletzt genannten Färbungen erlauben keine Schlüsse auf das allgemeine chemische Verhalten der Kerne oder des Hämoglobins, sondern nur allgemein physikalische über die Dichtigkeit ihres Gefüges, chemische aber nur insoweit, als sie sich aus der Stärke des Farbstoffcharakters und der Intensität der differenzirenden Säure ergeben.

Wir hätten also für eine chemische Färbung folgende Varianten:

1. physikalisch unecht — inadäquates Mol.-Vol. (zugleich chemisch echt)	weitporige basophile Kerne mit hellem basischen Methylgrün; weitporige *α*-Granula mit heller saurer Picrinsäure; engporiges oxyphiles Hämoglobin mit dunklem sauren Indulin.
2. physikalisch echt — adäquates Mol.-Vol. (zugleich chemisch echt)	weitporige basophile Kerne mit dunklem basischen Thionin; weitporige *α*-Granula mit dunklem sauren Aurantia. engporiges oxyphiles Hämoglobin mit heller saurer Picrinsäure.
3. chemisch unecht — schwache chemische Bindung (zugleich physikalisch echt)	weitporige basophile Kerne mit dunklem saurem Indulin; engporiges oxyphiles Hämoglobin mit hellem basischem Vesuvin.
4. chemisch echt — starke chemische Bindung. (zugleich physikalisch echt)	stark basophile Mastzellenkörner mit stark basischem Methylenroth.

Zugleich physikalisch und chemisch unecht wäre die Färbung der weitporigen basophilen Kerne mit heller Picrinsäure oder des engporigen oxyphilen Hämoglobin mit basischem Methylviolett (s. u. S. 200).

Der Hauptzweck des vorstehenden Capitels war die Feststellung mikrochemischer Reactionen zur Erschliessung der allgemeinen Chromatophilie der Substrate bezw. die Auffindung von [illegible] Differenzirungen, die auf dem differenten chemischen Charakter der Substrate beruhen. Immer ausgehend von der Eintheilung der Farbstoffe in basische und saure untersuchten wir aus diesem Gesichtspunkt die verschiedenen in der mikroskopischen Technik [illegible] Färbemethoden.

Im Wesentlichen waren es [illegible] Färbungsmethoden, d. h. Differenzirungen, [illegible] Betrachtung unterzogen haben.

1. Die [illegible] Färbungen.
2. Die [illegible] Färbungen
   a) mit [illegible] Charakters.
   b) mit [illegible]

Im Laufe unserer Darstellung haben wir denn gesehen, dass man nur aus Combinationsfärbungen mit neutralen Farbgemischen (2 b) ein Urtheil über die allgemeine chemische Beschaffenheit des Substrates bilden darf; dass aber alle anderen chemischen Färbungen, sei es, dass sie von der chemischen oder physikalischen Echtheit Gebrauch machen, sei es, dass sie polychromatisch und selbst electiv sind, nur Schlüsse über die physikalische Natur der Materie gerechtfertigt sein lassen.

Aus den Differenzirungen sub 1 lernten wir, dass sich z. B. Kerne am physikalisch echtesten mit dunklen grossmolekularen rechtsspectralen Farbstoffen färben lassen, zugleich säureecht, wenn diese Farbstoffe möglichst stark basisch sind (allerdings auch saure Farbstoffe färben Kerne säureecht, hier ist aber die Säure nicht differenzirendes Entfärbungsmittel, sondern im Gegentheil die Färbung unterstützendes uneigentliches Beizmittel, die Färbung mit sauren Farbstoffen ist hier säureecht). Hieraus folgt, dass die Kerne relativ weites Gefüge haben, zweitens dass sie ziemlich stark basophile (saure) Gruppen besitzen müssen, drittens, dass sie auch oxyphile (basische) Gruppen führen. Umgekehrt ferner, dass z. B. Hämoglobin von Picrinsäure und Vesuvin glycerinecht gefärbt wird, dass es also enge dichte Poren und basische neben sauren Gruppen besitzt.

Aus den Differenzirungen sub 2a folgte, dass die Kerne, sei es, dass das Gemisch basischen oder sauren Charakters besitzt, sich cyanophil gegenüber dem Plasma verhalten, selbst wenn der angewandte blaue Farbstoff schwächer basisch, also stärker saurer als der rothe war. Hieraus folgt lediglich in physikalischer Beziehung, dass die Kerne weitporiger gebaut sind als Cytoplasma.

Wenn sich nun aber auch Kerne mit sauren Farbstoffen selbst mehr weniger echt färben lassen, was daher kommt, dass sie nicht absolut basophil wie Mastzellenkörner sind, sondern auch basische Gruppen besitzen (amphophit sind), so lehren doch elective Differenzirungen mit neutralen Farbgemischen (2 b), dass die Kerne stets als überwiegend basophil zu bezeichnen sind, und dass ihre Bezeichnung als cyanophil daher nur für specielle Fälle gilt somit, von untergeordneter Bedeutung ist.

Nur in dem einen Falle, bei Farbgemischen gleichen Charakters, erscheinen blaue dunkle Farbstoffe hinsichtlich ihrer

Election als caryophil, rothe und gelbe als plasmophil. Im übrigen vollzieht sich die Färbung in neutralen Farblösungen nach Maassgabe der Thatsache, dass es auch gelbe basische und blaue saure Farbstoffe giebt, d. h. nach der Art der haptophoren Gruppen nicht nach ihrer Zahl, i. e. der Grösse des des Mol.-Vol.; der chemische Charakter, nicht die Nuance der Farbstoffe ist ausschlaggebend, und die Election erfolgt nicht gemäss dem Gesetze der molecularen Oberflächenattraction, sondern dem Gesetze der chemischen Affinitäten, so dass, wie das neutrale Gemisch auch im einzelnen combinirt sein möge, die Kerne stets basophil erscheinen werden. Nur die simultanen, chemisch electiven Combinationsfärbungen mit neutralen Lösungen sind für microchemische Studien daher von wesentlicher Bedeutung; alle anderen Differenzirungen, auch wenn sie chemisch, selbst chemisch echt und selbst simultan polychromatisch sind, haben wirklichen Werth mehr oder minder nur in descriptiver Hinsicht; ihr microchemischer Werth ist sehr unbedeutend, und chemische Schlüsse sind daher nur mit äusserster Vorsicht zu ziehen.

Ein systematisch-wissenschaftlicher Gang zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Natur eines histologischen Elements wäre also folgender:

1. Durch neutrale Combinationsfärbung bringt man die morphologischen Individualitäten different zur Anschauung und stellt gleichzeitig ihre allgemeine Chromatophilie fest (chemische Election).

2. Durch einseitige Combinationsfärbung mit Gemischen gleichen einheitlichen Charakters stellt man die allgemeine physikalische Constitution, den Grad der Cyanophilie und Xanthophilie fest. Hat man gefunden, dass das betreffende Substrat basophil ist, so wendet man am bequemsten ein dreifach basisches Gemisch an, ist es oxyphil, ein dreifach saures Gemisch.

3. Hat man gefunden, dass das Substrat grosse oder mittlere Porenweite hat, so kann man versuchen, die absolute Grösse derselben durch möglichst physikalisch echte Färbung mit möglichst im Mol.-Vol. adäquaten Farbstoffen ausfindig zu machen.

4. Falls es sich bei den Manipulationen sub 3 um basische Amido- oder saure Nitrofarbstoffe gehandelt hat, würden die physikalisch echten (wasser- und waschechten) Färbungen auch wohl einen Schluss auf die absolute Grösse, den Grad der je-

weiligen Basophilie und Oxyphilie zulassen. Auf andere Weise gelingt annähernd dasselbe festzustellen durch stufenmässige Prüfung mit wässerigen Lösungen von mehr oder minder in sich neutralen und indifferenten, in ihrem Charakter wenig ausgesprochenen Farbstoffen, wie Resorufin, Indophenolblau, Amidooxyazobenzol, Anilingelb etc., vielleicht auch durch Feststellung der grösstmöglichen chemischen Echtheit unter Verwendung verschieden starker Säuren oder saurer Farbstoffe (Orange, Corallin, Fluoresceïn, Essigsäure, Salzsäure etc.)

5. Schliesslich aber kann man, und das hat vielleicht den grössten biochemischen Werth, durch mannigfaltige Variationen der Farbencombinationen, specifisch chemische Affinitäten zu eruiren trachten. Es sei die Materie basophil und cyanophil, oder basophil und erythrophil, so vergleiche man das Färbeergebniss z. B. bei folgenden basischen Combinationen:

Methylenblau (Toluidinblau) + Fuchsin,
Methylenblau + Pyronin (Methylenroth, Neutralroth, Safranin),
Capriblau + Pyronin;
oder Malachitgrün + Rosamin,
Chromgrün + Rhodamin,
Gentianaviolett + Safranin,
Thionin + Neutralroth,

u. s. w., u. s. w., u. s. w.

Abgesehen von den chemisch-electiven Simultanfärbungen, den Beeinflussungen der Färbung durch chemische Differenzirungsmittel, und den specifisch färbenden Farbstoffen, hatten wir schliesslich noch folgende Punkte gefunden, die für chemische Processe beim Färbungsact zu sprechen geeignet scheinen dürften, nämlich die Combination von leichter, schneller, starker Diffusion eines Farbstoffs in ein Substrat bei progressiver Färbung in wässeriger Lösung, und gleichzeitige starke Retention dieses Farbstoffs bei darauffolgender Differenzirung in physikalischen Entfärbungsmitteln, Glycerin oder Alkohol. Ebenso würden natürlich die schnelle und totale Anfärbung des Substrats in einer glycerinigen Farbstofflösung, also die grosse Avidität für Farbstoffaufspeicherung, die sich eigentlich aus-

schliessende Vereinigung von anscheinend starker Diffusibilität (Permeabilität) und physikalischer Echtheit für chemische Farbstoffbindung sprechen, alle Fälle also, wo die Tinctorialkraft der Farbstoffe dem Diffusionsvermögen nicht umgekehrt, sondern direct proportional scheint. Dieses trifft z. B. für die Färbung der oxyphilen eosinophilen Körner in Glycerin-Eosin zu, und es würde daher diese Art physikalischer Glycerinechtheit für chemische Bindung sprechen, auch wenn Eosin kein saurer Farbstoff wäre, auch wenn die α-Granula nicht von absoluter Oxyphilie wären und wenn auch nicht hohe Alkali-(Seifen-)Echtheit dieser Färbung bestände, wie sie in der That besteht. Dass sie aber besteht, folgt daraus, dass Eosin eine Carbonsäure höchster Tinctorialkraft ist, und dass bei Carbonsäuren ebenso wie bei Nitrofarben für gewisse oxyphile Substrate physikalische und chemische Echtheit Hand in Hand geht.

Umgekehrt hatten wir Grund, dort, wo hochgradige chemische Echtheit bei grosser physikalischer Unechtheit vorlag, ebenfalls chemische Bindung anzunehmen, wie es bei der Färbung der Mastzellenkörner in Methylviolett-Essigsäure und Methylviolett-Glycerin der Fall ist.

Demnach sprächen für das Vorhandensein blosser physikalischer Bindung oder vorwiegend physikalischer Bindung neben chemischer ausser anderen folgende Fälle:

Leichte Diffusion — grosse physikalische Unechtheit.
Schwere Diffusion — grosse physikalische Echtheit.
Grosse physikalische Echtheit — geringe chemische Echtheit.

Die Combination von schwerer Permeabilität mit grosser chemischer Unechtheit kann ebenso auf allzu grosse physikalische Dichte des Präparats für den angewandten Farbstoff (Hämoglobin-Indulin), wie auf vollständig fehlende chemische Affinität, also auf hochgradige chemische Aversion zurückgeführt werden (Hämoglobin-Methylviolett; α-Granula-Fuchsin).

In betreff der Leukocytengranulationen waren wir noch zu folgenden Ergebnissen gelangt: Hinsichtlich des Färbungseffects hatten wir gefunden, dass sich junge, gequollene oder zu wenig fixirte Körner absoluter (oxyphiler, basophiler oder neutrophiler) Chromatophilie völlig wie sogenannte amphophile Specialkörnungen verhalten können, d. h. färbbar in basischen, sauren

und neutralen Farbstoffen, und zwar, falls es sich um Gemische handelt, von cyanophiler physikalischer Election.

Derartige Mastzellenkörner z. B. verhalten sich in einem Gemisch basischer Farbstoffe (polychromes Methylenblau) nicht erythrophil, sondern cyanophil; nehmen aus einem Gemisch saurer Farbstoffe Indulin, auf und färben sich im Triacid mit violett-schwarzer Nuance. Eosinophile Körner dieser Art nehmen aus einem Methylenblau-Fuchsin-Gemisch den blauen Farbstoff auf, färben sich im Triacid und Methylenblau-Eosin-Gemisch mit violett-schwarzer Nuance, während sie aus einem Gemisch saurer Farbstoffe nicht Eosin, sondern Indulin aufnehmen. Das färberische Verhalten der verschiedenen Granulationen im Einzelnen lässt sich durch beifolgende Tabelle veranschaulichen:

Granulationen.

Farbgemische	I. Universalgranula.			
	1. Absolut basophile oder Mastzellenkörner		2. Absolut oxyphile oder echte Eosinophile	
	zu schwach erhitzte, junge u. gequollene	reife	zu schwach erhitzte, junge u. gequollene	reife
a) basische	cyanophil	erythrophil	cyanophil	—
b) saure	cyanophil (indulinophil)	—	cyanophil (indulinophil)	erythrophil
c) neutrale	cyanophil	—	cyanophil	—

Farbstoffe	II. Specialgranula.			
	3. Echte und absolute ε-Neutrophile		4. Sogenannte Amphophile	
	zu schwach erhitzte, junge u. gequollene	reife	zu schwach erhitzte, junge u. gequollene	reife
a) basische	cyanophil	—	cyanophil	erythrophil
b) saure	cyanophil	—	cyanophil	erythrophil
c) neutrale	cyanophil	erythrophil	cyanophil	erythrophil

Ueber die physikalische und chemische Natur der Granulationen, speciell der echten reifen Universalgranula, lassen die Ergebnisse der verschiedenen histologischen Färbemethoden folgende Deutungen zu:

I. Die eosinophilen Granula.

1. Sie färben sich nur in sauren Farbstoffen, sind also von *absoluter Oxyphilie*, d. h. haben nur basieche Gruppen in ihrem tingiblen Molekül.

2. Sie färben sich mit allen sauren Farbstoffen jeder Gruppe und jeder Nuance, sind also von *universeller Oxyphilie*.

3. Sie färben sich physikalisch echt nur mit den dunkel nuancirten Farbstoffen der einzelnen Gruppen, d. h. den Farbstoffen höchster Tinctionskraft. Sie sind von *genereller Cyanophilie*, kräftiger Chromatophilie haben also ziemlich weite Poren.

4. Auf Grund der Färbung mit einem Gemisch saurer Farbstoffe verhalten sie sich *relativ cyanophil* gegenüber dem Hämoglobin, haben weitere Poren als dieses, *erythrophil* gegenüber den indulinophilen Granulis, haben engere Poren als diese.

5. Die Intensität der Färbung ist eine sehr hochgradige, höher wie die der oxyphilen Leukocytenleiber und des Hämoglobins, sie sind also von *grosser Chromatophilie*, d. h. sie besitzen eine sehr grosse tingible Oberfläche.

6. Die Farbstoffbindung ist eine *chemische*, da sie nur mit sauren Farbstoffen färbbar sind, andererseits schnelle Farbstoffaufnahme mit schwerer Farbstoffabgabe Hand in Hand geht.

7. Die Färbung mit den sauren Farbstoffen, die also wesentlich eine chemische ist, ist nicht nur physikalisch echt, sondern, zumal bei *Eosin* und *Aurantia*, auch hochgradig chemisch, d. h. alkaliecht. Die Körner sind also auch von *starker Oxyphilie*, d. h. ihre haptophoren Gruppen sind stark elektropositiven Charakters.

II. Die Mastzellenkörner.

1. Sie sind von *absoluter Basophilie*.

2. Sie sind von *universeller Basophilie*.

3. Mit *Methylviolett* wenigstens färben sie sich glycerinunecht, haben also für diesen Farbstoff nur schwache Chromatophilie.

4. Sie sind *erythrophil* gegenüber den Lymphocytenleibern und den Leibern der Plasmazellen.

5. Sie sind von grösserer Chromatophilie als Kerne.

6. und 7. Sie sind nur mit basischen Farbstoffen färbbar, ihre Färbung ist dabei physikalisch ziemlich unecht, aber hochgradig säureecht. Sie sind also von starker Basophilie.

Fassen wir jetzt noch kurz zusammen, welche Folgerungen wir aus dem bisher über die Beziehungen der Farbstoffe zu den histologischen Geweben Angeführten über das Wesen der Färbung ziehen können.

Was zuerst den Ausdruck „Färbung" anbetrifft, so bezeichnet man einmal hiermit den feineren Vorgang, der beim Gefärbtwerden und sich Färben eines Objectes an diesem unter der Einwirkung eines Farbstoffes sich abspielt, als Färbung im eigentlichen und weiteren Sinne. Zweitens versteht man oft im laxen Sprachgebrauch unter Färbung das Endresultat und den Effect einer färberischen Action, den Zustand des Gefärbtseins eines Substrates. (Die Färbung ist blau.) Drittens nennt man auch im speciellen Sinne die gröbere äussere Vornahme einer färberischen practischen Thätigkeit seitens des Histologen, nämlich das Differenziren eine „Färbung".

Färbung im eigentlichen weiteren Sinne ist nun der Coeffect einer färbbaren Materie und eines Farbstoffes.

Jedem Farbstoff als solchem kommt als nothwendige, erste, wesentlichste, und integrirende Eigenschaft der Besitz chemisch wirksamer Gruppen basischen oder sauren oder beiderlei Charakters zu. Zweitens muss er wasserlöslich sein.

Materie ist nur dann färbbar, wenn sie vor allem imbibibel, d. h. porös und wasserhaltig ist. Aber auch wenn die Voraussetzung der Imbibibilität erfüllt ist, zeigt sich, dass die verschiedenen Farbstoffe dieselbe Materie verschieden echt und intensiv, derselbe Farbstoff verschiedene Substrate verschieden echt und intensiv färbt. Wenn sich eine Substanz mit allen Farbstoffen bei extremer Färbung gleichmässig intensiv färbt, so, sahen wir, war dieses auf das grosse Porenvolumen zurückzuführen. Wenn aber ein Farbstoff oder eine Gruppe oder Klasse von Farbstoffen dasselbe Substrat weniger intensiv wie eine andere Gruppe färbt, also die Farbstoffaufnahme dem doch thatsächlich vorhandenen Porenvolumen nicht adäquat ist, so kann diese schwache Fär-

bung auf Impermeabilität des Substrats für etwa zu grosses Mol.-Vol. der Farbstoffe beruhen. Kommt aber beim Vergleich der progressiven und regressiven Färbungseffecte noch ein schnelles und vollständiges Abgeben der Farbe hinzu, so ist die Ursache der schwachen und unechten Färbung nicht wohl nur auf physikalischem sondern auch auf chemischem Gebiet zu suchen. Sie ist dann nur graduell von totaler Unfärbbarkeit bei vorhandener physikalischer Porosität unterschieden. Also obwohl ein Körper vorliegt, der färbende Eigenschaften hat, die sich auch an verschiedenen sonstigen Substanzen bethätigen, findet sich physikalisch imbibible Materie, die sich gegen den Färbungseffect mehr weniger refractär verhält. Hier muss man unterscheiden.

a) die Materie ist bloss mit einer Gruppe von Farbstoffen gar nicht oder wenig färbbar, verhält sich mehr weniger absolut refractär und resistent gegen diese. Eosinophile Granula gegen basische Farbstoffe. Metallisch gebeizte oder gegerbte Substrate gegen Nitro- und Sulfofarben.

b) die Materie ist überhaupt ohne Weiteres mit (fast) sämmtlichen gewöhnlichen Farbstoffen substantiv unfärbbar. (Baumwolle.)

Beruhte die Färbung auf physikalischer Bindung, so müsste alle physikalisch imbibibele Materie mit wässerigen Lösungen aller gefärbten Körper gleichmässig gut färbbar sein.

Sowohl bei a wie b kann es sich, da physikalische Imbibilität als vorhanden vorausgesetzt ist, nur um chemisch nicht färbbare Materien handeln. Bei a müssen wir bloss einen gänzlichen Mangel oder ein Minus, je nachdem entweder von elektropositiven oder elektronegativen, bei b von elektropositiven und elektronegativen Gruppen in der Materie annehmen. Jedenfalls spricht der Umstand, dass die sogenannten Salzfarben, trotzdem sie deutlichen basischen und sauren Charakter haben, Baumwolle substantiv zu färben vermögen, nicht für eine einfache chemische Bindung; ja die Thatsache, dass ebensowohl basische, wie saure Salzfarben gleichmässig gut aufgenommen werden, und dass hierbei die Salze derselben nicht zersetzt, sondern als solche aufgespeichert werden, spricht eher für mehr physikalische Bindung seitens der Baumwolle, als für specifische

Eigenthümlichkeiten dieser Salzfarben, welche ja auch zugleich andere Materien färben können. Andererseits ist aber doch der Umstand, dass Baumwolle nicht auch andere Farbstoffe physikalisch speichert weder solche ausgesprochen einseitigen, noch indifferenten, noch neutralen Charakters, und die Nothwendigkeit auch des alkalischen Bades für Salzfarben zu beachten.

Es ergiebt sich also, dass zum Zustandekommen einer Färbung jedenfalls auch chemische Gesetze mit im Spiel sind. Ob die Farbstoffbindung seitens des Kieselguhr, der Schwefelmilch, des Quarzpulvers bloss auf physikalischer Absorption beruht, ist schwer zu sagen. Jedenfalls müssen hier mindestens die färbenden Körper auch Farbstoffe sein, d. h. chemisch wirksame Gruppen besitzen (s. u. S. 209). Es ist aber anzunehmen, dass auch hier die Substrate chemisch mit betheiligt sind, denn das umgekehrte Verhältniss, das Zusammenwirken eines färbbaren Substrats von stark ausgesprochenem chemischen Charakter, wie Mastzellenkörner, mit einem chemisch inactiven gefärbten Körper, einem Chromogen, giebt doch keinen Färbungseffect. Es scheint demnach, dass wohl überall neben physikalischer Farbstoffbindung auch die chemische Affinität zwischen Substrat und Tingens mit in Frage kommt.

In allen jenen Fällen nun, wo chemische Bindung nicht nur als auch vorhanden anzunehmen, sondern sogar nachweislich, ja sogar in erster Linie, wenn nicht gar allein beim Zustandekommen einer Färbung betheiligt ist, geht, wie wir gesehen haben, Intensität bei fractionirter Färbung und Echtheit Hand in Hand. Eine leicht eindringende, stark diffundirende Farblösung hat in kurzer Zeit schon relativ intensiv angesprochen, ist aber dabei sehr unecht, wenn die Farbstoffbindung dabei wesentlich auf zu geringer Oberflächenattraction beruht. Eine schwer eindringende Farbstofflösung färbt doch echt, wenn auch dabei anfangs recht wenig intensiv, wenn die Molecularattraction eine sehr grosse ist.

Besteht aber bei hinreichend wasserhaltiger und poröser Materie chemische Aversion gegen eine Gruppe von Farbstoffen, so wird, wenn schon nicht überhaupt keine Färbung, so doch sehr schwache und unechte Färbung eintreten. (Dasselbe könnte der Fall sein, wenn zu wasserarme, zu dichte, überfixirte Materie

bei Farbstoffen mit zu grossem Mol.-Vol., oder unfixirte, lebende gequollene Materie vorliegt). Die Materie verhält sich dann refractär, chemisch fast absolut immun gegenüber den betreffenden Farbstoffen; entweder nämlich 1. fehlen ihr adäquate haptophore Gruppen überhaupt, dann wird gar keine Färbung eintreten, oder 2. die Gruppen sind zu schwach, etwa von zugleich vorhandenen Gruppen entgegengesetzten Charakters paralysirt, bezw. der entsprechenden Gruppen sind zu wenige — in beiden letzten Fällen wird schwache und unechte Färbung eintreten.

Nur wenige Substrate scheint es zu geben, bei denen ein totaler Mangel chemischer Gruppen eines bestimmten Charakters angenommen werden muss; gerade ihre Existenz spricht aber mit am stärksten zu Gunsten chemischer Processe bei der Färbung. Zu derartigem Schluss zwingt aber das absolute Versagen der Mastzellenkörner bei Behandlung mit sauren Farbstoffen, der eosinophilen bei Behandlung mit basischen.

Bei den meisten sonstigen färbbaren Substraten scheint es sich nicht um einseitige, sondern bloss um quasi temperirte Affinität zu handeln, wie stärkere oder schwächere, echtere oder unechtere Färbbarkeit mit allen Farbstoffen jeden Charakters beweist. Hier ist ein Nebeneinander von basischen und sauren Gruppen im Gewebsmolekül anzunehmen.

Welche dieser Gruppen prävaliren, ergiebt nur eine Färbung mit neutralen Gemischen aus ausgesprochen basischen und sauren Farbstoffen, wo dann die chemisch massgebenden Factoren bei der Färbung die Oberhand behalten, während sonst bei singulären Färbungen mit nur einem Farbstoff, bei Combinationsfärbungen mit Farbstoffen des gleichen Charakters, bei Farbstoffen indifferenten, nicht ausgesprochenen Charakters vorwiegend die physikalischen maassgebend sein dürften. In dem eben besprochenen Fall a würden also chemische Gruppen der einen Art in der Materie überhaupt völlig fehlen und nur die der anderen zur Geltung kommen können. Sowohl bei singulärer Färbung mit Farbstoffen entgegengesetzten Charakters, wie bei einseitigen Combinationsfärbungen mit Farbstoffen entgegengesetzten Charakters verhalten sich diese Substrate den betreffenden Farbstoffen gegenüber absolut indisponirt.

gefärbt werden, während umgekehrt schwach oxyphile Substanz (amphophile von überwiegender Acidität) von ausgesprochen und stark sauren Farbstoffen sehr echt gefärbt wird, echter wenigstens als von schwach sauren.

Absolut basophile Substrate werden also von stark basischen Farbstoffen sehr echt, von schwach basischen sehr mässig echt gefärbt werden, amphophil-basische Substrate dagegen von stark basischen echt, von schwach basischen wenig echt. Somit färben stark basische Farbstoffe absolut basophile Materie echter, als amphophil-basophile; schwach basische absolut basophile echter als amphophil-basophile. Dabei färben trotzdem aber stark basische Farbstoffe amphophil-basophile Materie relativ echter, als schwach basische Farbstoffe absolut basophile; mithin färben auf jeden Fall stark basische Farbstoffe chemisch echter als schwach basische. Es ist für die chemisch echte Färbung also nöthiger, dass der Farbstoff, als dass die Materie prononcirten elektrochemischen Charakter besitzt.

Entsprechend färbt Aurantia auch weitporige basophile Kerne nicht nur glycerinechter, sondern auch seifenechter als Picrinsäure (s. o. S. 139).

Sowohl bei stark basischen wie bei schwach basischen Farbstoffen ist die Farbbase mit der gleich starken ungefärbten Mineralsäure verbunden. Bei der Färbung findet Dissociation des Farbsalzes seitens der Gewebssäure statt; hierbei scheint ein wesentlicher Unterschied gegenüber starken und schwach basischen Farbstoffen sich nicht geltend zu machen, sondern nur in der Retention gegenüber den freien starken, und schwachen Farbbasen. Bei der Entfärbung sucht nun die gleiche ungefärbte Mineralsäure die Gewebssäure zu substituiren. Man müsste annehmen, dass die Gewebsäure, die sich mit eine Farbbase salzsäureunecht verbindet, auch gar nicht im Stande gewesen sein sollte, diese Farbbase aus ihrer Verbindung mit der Salzsäure zu trennen. Aber nicht in allen Fällen coincidiren physikalische Aufnahme des gelösten, nicht dissociirten Farbsalzes mit chemisch unechter Färbung, und umgekehrt kann bei vollständiger chemischer Spaltung des Farbsalzes die freigewordene Farbbase schwach und unecht färben. Während also für die blosse Spaltung, Aufnahme und Attraction der basischen Farbstoffe

bei letzteren indessen spricht das Fehlen der physikalischen Echtheit bei Vorhandensein des chemischen erst recht für chemische Bindung.

Dass chemische Echtheit zugleich bestehende physikalische Bindung nicht ausschliesst, ist ebenso klar, wie die Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit vorhandener chemischer Bindung bei physikalischer Echtheit. Umgekehrt können chemische Bindungen hochgradig physikalisch unecht sein, physikalische Bindungen chemisch unecht. Geringe physikalische Echtheit spricht aber jedenfalls für sehr schwache Oberflächenattraction, geringe chemische Echtheit für schwache zur Geltung gelangende chemische Anziehungskräfte.

Gewöhnliche färbbare, also amphophile Materie wird nun von dem Farbstoff chemisch am echtesten gefärbt werden, der die stärksten und meisten adäquaten Gruppen besitzt. Erweist sie sich bei Färbung mit neutralen Gemischen als vorwiegend basophil, so wird Fuchsin säureechter und intensiver färben als Malachitgrün, Vesuvin oder Anilingelb. Die meisten und technisch wichtigen Farbstoffe sind ja aus besagtem Grunde auch von ausgesprochen stark entwickeltem und möglichst einheitlichem Charakter. Ausser den wenig gebräuchlichen schwach ausgesprochenen und wenig entwickelten gruppenarmen, hellen und diffusen Farbstoffen, giebt es nun aber auch z. Th. sehr dunkle, oft relativ schwer lösliche und schwer diffundirende Farbstoffe, von mehr minder in sich neutralem, indifferentem Charakter. Auch von diesen wird gewöhnliche basophile und oxyphile Materie chemisch wenigstens relativ unecht und zugleich schwach gefärbt werden.

Je entsprechender in Zahl und Stärke die affinen Gruppen der Farbstoffe und die hypothetischen der Materie sind, um so fester wird ihre Verankerung und gegenseitige Bindung werden, um so chemisch echter also wird die Färbung sein. Umgekehrt lässt sich aus der grösseren oder geringeren chemischen Echtheit gegenüber schwach oder stark in ihrem Charakter ausgesprochenen Farbstoffen ein Schluss auf Art und Stärke der haptophoren Gruppen der Materie ziehen. Absolut basophile Substanz, die von sauren gar nicht gefärbt wird, wird danach also von schwach basischen (hellen) Farbstoffen nur wenig und mässig echt

gefärbt werden, während umgekehrt schwach oxyphile Substanz (amphophile von überwiegender Acidität) von ausgesprochen und stark sauren Farbstoffen sehr echt gefärbt wird, echter wenigstens als von schwach sauren.

Absolut basophile Substrate werden also von stark basischen Farbstoffen sehr echt, von schwach basischen sehr mässig echt gefärbt werden, amphophil-basische Substrate dagegen von stark basischen echt, von schwach basischen wenig echt. Somit färben stark basische Farbstoffe absolut basophile Materie echter, als amphophil-basophile; schwach basische absolut basophile echter als amphophil-basophile. Dabei färben trotzdem aber stark basische Farbstoffe amphophil-basophile Materie relativ echter, als schwach basische Farbstoffe absolut basophile; mithin färben auf jeden Fall stark basische Farbstoffe chemisch echter als schwach basische. Es ist für die chemisch echte Färbung also nöthiger, dass der Farbstoff, als dass die Materie prononcirten elektrochemischen Charakter besitzt.

Entsprechend färbt Aurantia auch weitporige basophile Kerne nicht nur glycerinechter, sondern auch seifenechter als Picrinsäure (s. o. S. 139).

Sowohl bei stark basischen wie bei schwach basischen Farbstoffen ist die Farbbase mit der gleich starken ungefärbten Mineralsäure verbunden. Bei der Färbung findet Dissociation des Farbsalzes seitens der Gewebssäure statt; hierbei scheint ein wesentlicher Unterschied gegenüber starken und schwach basischen Farbstoffen sich nicht geltend zu machen, sondern nur in der Retention gegenüber den freien starken, und schwachen Farbbasen. Bei der Entfärbung sucht nun die gleiche ungefärbte Mineralsäure die Gewebssäure zu substituiren. Man müsste annehmen, dass die Gewebsäure, die sich mit eine Farbbase salzsäureunecht verbindet, auch gar nicht im Stande gewesen sein sollte, diese Farbbase aus ihrer Verbindung mit der Salzsäure zu trennen. Aber nicht in allen Fällen coincidiren physikalische Aufnahme des gelösten, nicht dissociirten Farbsalzes mit chemisch unechter Färbung, und umgekehrt kann bei vollständiger chemischer Spaltung des Farbsalzes die freigewordene Farbbase schwach und unecht färben. Während also für die blosse Spaltung, Aufnahme und Attraction der basischen Farbstoffe

überhaupt wesentlich die Stärke der Gewebssäure in Betracht zu kommen scheint, ist für die Echtheit und Retention maassgebend die Stärke der Farbbasen. Schwache Färbung in wässeriger Lösung kann also am Unvermögen der Materie, das Farbsalz zu spalten, die Base aufzunehmen, liegen; unechte Färbung gegenüber Säurewirkung dagegen daran, dass die Farbbase zu wenig oder zu schwache Affinitäten hat, die sich mit der Gewebssäure verankern können. Daran zu denken wäre vielleicht auch, dass bei der Verankerung der färbenden Principien allerdings die molecularen haptophoren Gruppen des Gewebes thätig sind, für die Dissociation des Farbsalzes aber vielleicht eine andere freie Gewebsbase oder Säure in Betracht kommt, die im intermicellaren Saft als solche vorhanden ist, aber nicht als Gruppe im Molekül der Micelle selbst (s. o. S. 89). Wird nun eine starke Säure gleich bei der Färbung der Farblösung zugesetzt, so bildet sie mit einer schwachen Farbbase eine so innige Verbindung, dass diese von der Gewebssäure nicht gespalten, die Farbbase also nicht in Freiheit gesetzt und von der Gewebssäure an sich gerissen und aufgenommen werden kann; oder aber, da doch bei einer starken Farbbase trotz der gleich starken Säure Färbung zu Stande kommt, so muss man annehmen, dass nicht die Gewebssäure relativ zu schwach für die Concurrenz mit der entfärbenden Säure, sondern die Farbbase zu schwach im Widerstand dieser gegenüber ist, von der sie total mit Beschlag belegt wird. Zu erinnern ist schliesslich auch daran, dass unstreitig nur die schwächsten basischen Farbstoffe, die Salze der unechten Monamidobasen, neutrale Salze bilden, während die einsäurigen Salze der echten Triamidobasen zwei freie basische Affinitäten haben; die neutralen Salze sind aber viel leichter (meist schon durch Wasser) zu spalten, als die monaciden, also überwiegend basischen Salze.

Wir sehen also, dass aus verschiedenen Gründen eine ganze Klasse von Farbstoffen ein Substrat entweder gar nicht, oder nur sehr schwach und unecht anfärbt, schwächer als dies andere Farbstoffe thun, und schwächer als sie sonst andere Substrate anzufärben vermögen. Oxyphile eosinophile Körner werden von basischen Farbstoffen gar nicht gefärbt, von schwach basischen ebensowenig wie von stark basischen, sondern nur von sauren,

stets aber von schwach sauren weniger als von stark sauren. Basophile Lymphocytenleiber werden etwa von saurem Eosin und Alaunhämatoxylin nur äusserst matt, von basischen Farbstoffen sehr intensiv gefärbt, während dieselben beiden genannten Farbstoffe andere Substanzen sehr intensiv zu färben vermögen, Eosin besonders oxyphile Substanzen, beide aber sogar auch andere basophile, wie z. B. Kerne. Desgleichen werden viele basophile Bacterien von Alaunhämatoxylin und saurem dunklen Indulin sehr schwach gefärbt, während sie von allen basischen und auch fast allen sauren Farbstoffstoffen gleichmässig gut gefärbt werden, Alaunhämatoxylin und Indulin im Uebrigen selbst aber andere basophile Dinge, wie weitporige Zellkerne, nicht nur sehr echt, sondern auch sehr intensiv zu färben pflegen u. s. f. Die Analyse der eigentlichen Ursache der jeweiligen schwachen Färbung ist häufig sehr complicirt und nur bei genauer Kenntniss sämmtlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften des Substrats und des betreffenden Farbstoffes möglich.

Des Weiteren giebt es nun aber einzelne, noch ganz besonders ausgezeichnete Farbstoffe, die im Gegensatz zu allen anderen ihnen chemisch nahestehenden Farbkörpern stehen, insofern als sie nur für ganz bestimmte Substrate specifisch sind. Hier kann man unterscheiden:

einmal ob der Farbstoff ein solcher ist, der die meisten sonstigen färbbaren Substrate färbt und nur ein bestimmtes nicht (Bordeaux — Centrosomen);

oder ob der Farbstoff nur ein bestimmtes Substrat überhaupt färben kann, die meisten anderen aber nicht (Methylgrün — Kerne).

In beiden Fällen liegt die Ursache vielleicht an einer besonderen Schwäche des betreffenden Farbstoffes gegenüber den Substraten, die er allein nicht zu färben vermag. Dieselbe wäre im ersten Falle mehr eine zufällige, im zweiten Falle aber eine essentielle, für das ganze Wesen des Farbstoffs charakteristische. Umgekehrt könnte man sagen, es liegt ein Vorrath von starker Immunität der Materie gegenüber der chemischen Beeinflussung seitens gewisser Farbstoffe vor. Da es sich im ersten Fall aber nur um ein einziges aus der grossen

Zahl der sonst färbbaren Substrate handelt, im letzten Falle aber um die Mehrzahl aller überhaupt färbbaren Substrate, da im ersten Fall auch einzelne andere Farbstoffe, wie Anilinblau, diesen bestimmten Substraten gegenüber versagen, im letzten Fall aber alle anderen chemisch nahestehenden Farbstoffe die von Methylgrün nicht färbbaren Substrate mehr weniger vollkommen zu färben vermögen, so liegt die Schuld des Nichtgefärbtwerdens anscheinend im ersten Fall mehr auf der Seite des Substrats, an der besonderen Beschaffenheit seiner chemischen Constitution, im letzten Fall mehr an der besonderen chemischen Constitution des Farbstoffs. Das Substrat des ersten Falles hat einen gewissen Mangel an färberischer Disposition diesem einen Farbstoff gegenüber aufzuweisen, vielleicht in Folge der Form oder inneren Anordnung seines molecularen Baues, im letzten Fall aber liegt ein färberisches Unvermögen des Farbstoffs in Folge seiner eigenartigen Constitution vor. Da aber die Thätigkeit eines Farbstoffs beim Färbungsact, seine Beeinflussung der tingiblen Materie mindestens ebenso sehr ein Leiden ist, dem er seitens der Materie ausgesetzt ist, indem sein Salz gespnlten, sein freies Princip gebunden und verankert wird, — da also die färberische Disposition eines Substrats eher auf Stärke desselben gegenüber dem Farbstoff, seine Immunität und Unfärbbarkeit eher auf einer Schwäche, einem Mangel an spaltender Säure oder haptophoren Gruppen u. dergl. beruht, — so muss man sagen, dass im ersten Fall das eine Substrat gerade so eigenartig gebaut sein muss, dass es speciell nicht im Stande ist, Bordeaux und Anilinblau aufzunehmen. Umgekehrt muss im zweiten Fall speciell Methylgrün ganz eigenartig gebaut sein, dass die sonst doch gut färbbare Materie gerade diesen Farbstoff nicht zu binden vermag. In der That hat es sich herausgestellt, dass nur die stark nucleïnsauren Kerngerüste genug gesäuert sind, um das feste, schwer zersetzliche Salz des Methylgrüns zu spalten, was im Uebrigen keineswegs etwa stärker basisch als das Triamidotrimethylmethanderivat Methylviolett ist, aus dem es entstanden ist. Entsprechend kann man die besondere Färbbarkeit der Cuticularsubstanzen hinsichtlich Carminblau, der elastischen Fasern mit Victoriablau, der Nucleoide in

den Erythrocytoden mit Chinablau und Delphinblau auffassen. Genannte Farbstoffe färben auch sonstige Substrate, die genannten Substrate sind aber nur mit den genannten Farbstoffen ausreichend färbbar. Die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens liegt also an den Substraten, und zwar an ihrem negativen Verhalten der Mehrzahl der übrigen Farbstoffe gegenüber.

Wir sehen also, dass sowohl chemische wie physikalische Factoren bei der Färbung im weiteren Sinn eine Rolle spielen. Die Färbung, dieser Coeffect aus einer färbbaren Materie und einem färbenden Agens, kann nur zu Stande kommen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. die Materie muss porös und von einem gewissen Wassergehalt sein;

2. die Materie muss chemische haptophore Gruppen führen;

3. er muss chemisch active salzbildende Gruppen führen;

4. der gefärbte Körper muss wasserlöslich sein.

Mit anderen Worten: Substrat und Farbstoff müssen beide physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, um das Zustandekommen einer Färbung zu ermöglichen.

A. Einen chemisch activ gefärbten und wasserlöslichen Körper vorausgesetzt, kann nun aber

a) eine Materie absolut färberisch immun sein, wenn sie physikalisch nicht in hinreichender Weise porös, zu dicht und wasserarm, oder auch zu weit und zu wasserhaltig ist, selbst vorausgesetzt, dass sie dabei chemisch wirksame Gruppen hätte;

b) falls aber die physikalischen Bedingungen günstig sind, kann die Materie doch absolut jeder Färbung unzugänglich, oder bloss relativ für eine Gruppe von Farbstoffen oder einen bestimmten Farbstoff total indisponirt sein, wenn sie nämlich keine für die betreffenden Farbstoffe conforme chemische Constitution besitzt (Baumwolle, eosinophile Körner, Kernspindelreste).

c) Eine Materie ist schwach und schwer (unecht) färbbar, wenn entweder der chemische Charakter des Farbstoffs ihrer chemisch ausschlaggebenden Chromatophilie qualitativ oder graduell an Stärke und Zahl der Gruppen nicht völlig und hinreichend entspricht; oder wenn das Farbstoffmolekül der Porenweite der

Materie inadäquat ist, der betreffende, im Uebrigen sonst vielleicht chemisch durchaus harmonirende Farbstoff relativ zu kleines Mol.-Vol. für die mittelweite Materie, zu grosses Mol.-Vol. für zu stark fixirte Materie besitzt; oder wenn die färberische Oberfläche der Materie, die Zahl ihrer Capillaren etc. in der Flächeneinheit eine zu geringe ist.

B. Eine färbbare poröse und chemisch active Materie vorausgesetzt, kann ein wirklicher Farbstoff (i. e. chemisch differenter Körper) nicht färben, wenn er in Wasser unlöslich ist, kann er ferner gar nicht oder schwach färben, wenn die Materie chemisch und physikalisch völlig oder doch in zu grossem Maasse inadäquat ist.

Wir haben bis jetzt im Wesentlichen nur den Fall betrachtet, dass die Färbung und Entfärbung in einfachen wässerigen Lösungen ohne Zusatz geschieht, und dass die ursprüngliche natürliche Beschaffenheit der zu färbenden Materie durch vorbehandelnde chemische Eingriffe nicht alterirt ist.

Man kann nun aber den Färbungsact nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch modificiren, man kann der zu färbenden Materie oder auch der Farbstofflösung chemische Agentien zusetzen und so die Färbung qualitativ und quantitativ beeinflussen, speciell die natürliche färberische Immunität der Materie für Farbstoffaufnahme künstlich beseitigen, ihre natürliche, aber geringe färberische Disposition andererseits erhöhen. Es ist dies, abgesehen vom chemischen Differenziren, besonders das Gebiet des Beizens, das uns im nächsten Capitel noch speciell beschäftigen wird.

Soweit bloss descriptive Bestrebungen in Frage kommen, ist diese Art der histologischen Behandlung unter Umständen eine sehr zweckmässige und erfolgreiche. Wo es sich aber um mikrochemische Studien handelt, sind sie nur mit Vorsicht unter Berücksichtigung aller Nebenumstände anzuwenden, oder am besten ganz zu vermeiden.

Hier haben nur die Methoden und die Ueberlegungen Platz zu greifen, die wir im vorstehenden Capitel abgehandelt haben.

Capitel IV.

Vom Beizen.

Wir haben gesehen, dass zum Zustandekommen einer Färbung nöthig sind gewisse physikalische und chemische Momente seitens des Färbung auslösenden Körpers und der seinem Einfluss ausgesetzten Materie. Das Pigment muss chemisch active Eigenschaften und Wasserlöslichkeit, die Materie einen gewissen Wasserreichthum, Imbibibilität und Diffusibilität, sowie ebenfalls chemische Kräfte besitzen. Der Färbungseffect nun kann in seinem Zustandekommen qualitativ sowie in seiner Intensität quantitativ beeinflusst, verstärkt und bis zum völligen Ausbleiben abgeschwächt werden durch Verstärkung, Schwächung oder Beseitiguug der physikalisch-chemischen integrirenden Färbungsbedingungen. § 1. Wesen und Bedeutung, Ziel und Methode des Beizens.

Diese Beeinflussung kann sowohl am Farbstoff vorgenommen werden als auch am ungefärbten und gefärbten Substrat, d. h. sowohl vor der Färbung, während der Färbung, wie nach der Färbung. Manipulationen vor der Färbung finden an der Materie statt und sind meist mit der Fixation identisch. Manipulationen nach der Färbung fallen gewöhnlich unter das Gebiet der regressiven Entfärbung und beziehen sich anscheinend meist nur auf den Farbstoff, oft aber auch noch auf das Substrat. Während der Färbung wird eigentlich wohl nur die Farbstofflösung beeinflusst.

Die Beeinflussung kann eine physikalische oder eine chemische sein.

Wir hätten demnach also

1. Physikalische Fixation der Materie durch inter- und intramoleculare Wasserentziehung und Dichtung:
   a) physikalische Mittel: Hitze, Gefrierenlassen;
   b) chemische, physikalisch wirkende Mittel: Alkohol, Aether, Formol, Phenol, Lysol etc.

Damit Färbung überhaupt zu Stande kommt, muss die Materie mittleren Wassergehalt haben; durch progressive Wasserentziehung tritt erst Verstärkung der Färbbarkeit bis zu einem gewissen Punkte ein, dann wieder Schwächung bis zur totalen Ueberfixation. Durch Zufügen von Wasser zur überfixirten

Materie entsteht Anfangs Zunahme der Färbbarkeit, dann wieder Abnahme durch Quellung.

2. Physikalische Modification der Farblösung:

a) durch physikalische Mittel:

α) Verstärkung durch Anwendung dunklerer nuancirter (zugleich ausgesprochener) Farbstoffe; Schwächung durch helle und stark diffundirende schwache bei mittlerer Porenweite der Materie;

β) Verstärkung durch Zunahme der Concentration, Verminderung des Wassergehalts der Farblösung; Schwächung durch geringe Concentration und procentuale Zunahme des Wassergehalts;

γ) Verstärkung durch Erwärmung; in der Wärme mehr Farbstoff löslich, stärkere Diffusion. Abnahme durch Kälte.

b) durch chemische, aber bloss physikalisch (auf die Diffusion [?]) wirkende Mittel.

α) Zusetzung von Phenol, Anilin positiv; von Alkohol, Glycerin, Aceton, Kreosot und Anilin negativ.

3. Physikalische Nachbehandlung der gefärbten Materie ist zumeist eine negativ entfärbende durch Wasser, Alkohol, Glycerin, Anilin.

4. Chemische Beeinflussung der Materie durch moleculare Umlagerung unter Verleihung fehlender Basicität oder Acidität für Färbung überhaupt oder hinreichend starke Färbung. Quellung und Abnahme der Färbbarkeit wird im Allgemeinen durch Alkalien und alkalische Salze verursacht, wie Kali, Ammon. carbonic. etc.; Coagulation und Zunahme der Färbbarkeit (Fixation) durch anorganische und zum Theil organische Säuren und deren Salze mit Leichtmetallen, (Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Eisessig, Essigsäure-Anhydrid, Gerbsäure, Picrinsäure, Kal. acetic. etc.); ferner durch Metalloide (Jod) und Metallsäuren, (Chromsäure, Mangansäure, Osmiumsäure) und deren Salze. Drittens durch basische Oxyde der Schwermetalle und deren Salze mit Säuren wie Eisenchlorid, Silbernitrat, Sublimat, Chromacetat, Alaun.

5. Chemische Alteration der Farblösung. Zusetzung von Säuren und Alkalien (Seife), die je nach dem angewandten

Farbstoff positive oder negative Wirkung haben. Für basische Farbstoffe sind Säuren Entfärbungsmittel, Alkalien und ihre Salze Verstärkungsmittel (cf. Unna's alkalische Schwebefällung). Für saure Farbstoffe ist das saure Bad ein Verstärkungsmittel, für Salzfarben das neutrale oder alkalische Bad (s. S. 91 u. 103).

6. Chemische Alteration des gefärbten Productes. Hier wirkt z. B. Essigsäure und Kal. acetic. auf basische Farbstoffe entziehend, sofern die Färbung nicht säureecht war; auf saure verstärkend, als uneigentliche Beize. Alkalien, Kal. carbon., Jodkali wirken auf basische Farbstoffe die Färbung verstärkend oder sogar erst, als uneigentliches Beizungsmittel, ermöglichend; auf saure entfärbend, falls nicht absolute Seifenechtheit vorliegt. Die eigentlichen Beizen, Metallsalze einerseits, Metallsäuren (Kal. bichromat.) und Metalloide (Jod) andererseits verleihen, auch nachträglich angewandt, der Materie die fehlende Basicität oder Acidität für gewisse Farbstoffe, fixiren diese, entfärben andere, oder sie wirken chemisch auf den Farbstoff ihn entweder zersetzend oder seine Nuance modificirend.

Die negativen, Färbung abschwächenden oder hindernden Momente, soweit sie physikalischer Natur waren, haben wir im vorigen Capitel bei den regressiven, entfärbenden Differenzirungen bereits besprochen. Künstliches physikalisches Quellenlassen der Materie hat praktisch keine Bedeutung.

Auch die chemischen Entfärbungen haben wir schon kurz gestreift; wir werden indess in anderem Zusammenhange hier nochmals kurz auf sie zurückkommen und sie erwähnen müssen. Chemisches Quellenlassen der Materie ist ebenfalls ohne praktische Bedeutung.

Es blieben also übrig nur die Mittel, die im positiven Sinne das Zustandekommen einer Färbung günstig beeinflussen, indem sie die Färbung einer Materie durch einen Farbstoff überhaupt erst ermöglichen oder sie verstärken. Alles dies fällt unter den Begriff des Beizens.

---

§ 2. Die physikalische und chemische Form der Fixation.

Ueber die physikalisch wirkenden Mittel haben wir das Nöthige bereits in Capitel III abgehandelt. Wir sahen daselbst wie durch die Fixation Gerinnung und Ausfällung der albuminösen Gebilde erzielt wurde, und so eine Dichtung der feinsten

Theilchen aus dem vorher labilen Zustand zu einem jetzt unverrückbaren Lageverhältniss zu einander zu Stande kam. Wir sahen, wie durch zunehmende Fixation bis zu einem gewissen Grade, nachdem Zustandekommen der Färbung überhaupt ermöglicht war, sowohl die Intensität der Färbung, wie der Farbenton modificirt wurde, indem bei stärkerer Dichtung nur mehr die hellen Farbstoffe kleineren Molecularvolumens diffundiren konnten, während durch das Zusammenrücken der Capillaren die Sättigung und Intensität erhöht wurde. Durch physikalische Fixation wurde also nur die physikalische Farbstoffadsorption beeinflusst, die native chemische Chromatophilie aber nicht alterirt. Durch blosse Dichtung der Materie wird bloss die Oberflächenattraction gegenüber den gelösten Farbstoffmolekülen verstärkt. Bei gequollener Materie ist sie umgekehrt ganz aufgehoben, da hier keine oder nur sehr geringe Adsorptionskräfte thätig sind. Die hellen, stark diffundirenden, leicht löslichen Farbstoffe brauchen also stärkere Attractionskräfte seitens der zu färbenden Materie, als die dunklen, grossmolecularen, schwer löslichen. Fasst man die Färbung als eine intermicellare Ausfällung des Farbstoffs aus seiner Lösung auf, so kann man sagen, dass schwer lösliche Farbstoffe (dunkle) schon durch die geringen Micellarkräfte der weitporigen Materie ausgefällt werden, helle dagegen stärkerer Kräfte bedürfen.

Zu beachten ist übrigens, dass Alkohol als Fixativ die Färbung der Materie begünstigt, als Diffenzirungsmittel den Farbstoff aber entzieht.

Bleiben übrig also nur noch die chemisch wirkenden Mittel. Auch hier zeigt sich, wie beim Alkohol, ein gegensätzliches Verhalten, je nachdem das Mittel zur Fixation der Materie benutzt, oder als Differenzirungsmittel der Farbstofflösung zugefügt wird; indess wirken die chemischen Differenzirungsmittel nicht auf alle Farbstoffe gleichmässig ein, wie die bloss lösenden physikalischen. Hier kommt vielmehr immer das Verhältniss zwischen dem chemischen Mittel und dem elektrochemischen Charakter des Farbstoffs in Betracht; Essigsäure wirkt auf basischen Farbstoff entfärbend, auf saure Färbung verstärkend, Kal. carbonic. umgekehrt. Ebenso wirken die chemischen Mittel nicht

auf alle Materie ganz gleichmässig fällend oder quellend ein. Essigsäure und die übrigen organischen Säuren z. B. coaguliren Nucleïn, bringen aber, mit Ausnahme der Gerbsäure, die übrigen albuminösen Substanzen zur Aufhellung. Alkalien wirkt zumeist quellend, aber fällen das Paranucleïn. Da uns hier die Färbung aufhebenden und zerstörenden Momente nicht interessiren, so kommen die chemischen Mittel nur insoweit in Betracht, als sie begünstigend auf die Färbung wirken. In welcher Weise die chemischen Mittel auf den Farbstoff lösend, und so entfärbend einwirken, haben wir in Capitel III bereits hinreichend erörtert. Hier werden wir des weiteren zu untersuchen haben, in welcher Weise sie auf den Farbstoff in positivem Sinne einwirken. Auf die Materie wirken sie positiv einmal, wie die physikalischen Fixative bloss coagulirend, ferner aber auch noch, zum Theil durch moleculare Umlagerung, die chemische Chromatophilie alterirend.

Wir hatten schon früher davon gesprochen, dass es selbst ausgesprochene Farbstoffe giebt, die nicht alle Gewebe gleich gut zu färben vermögen, sei es in Folge ihrer eigenthümlichen chemischen Constitution (Methylgrün, nichts Basophiles ausser Nucleïn), sei es in Folge ihrer inadäquaten physikalischen Molekularconstitution (Indulin — Hämoglobin), sei es in Folge ihres an und für sich zu schwachen Charakters (Monamidoderivate), der sie nur wenig über chemisch indifferente und daher gar nicht färbende Chromogene erhebt. Umgekehrt giebt es färbbare Materie, die nicht mit allen Farbstoffen gleichmässig chemisch echt färbbar, ja mit gewissen Farbstoffen überhaupt völlig unfärbbar ist (eosinophile Granula mit basischen Farbstoffen), von überhaupt unfärbbarer Materie ganz abzusehen, sei es, dass der zur Geltung kommenden chemischen Gruppen zu wenige sind, sei es, dass adäquate chemische Gruppen überhaupt fehlen. Ein basischer Farbstoff färbt wohl auch oxyphile Materie, aber chemisch unechter als ein saurer Farbstoff das thut, chemisch unechter, als er basophile Materie färbt. Ein basischer Triamidofarbstoff färbt auf jeden Fall sowohl basophile wie oxyphile Materie echter als ein Monamidofarbstoff. Für die Echtheit ist die Stärke des Farbstoffcharakters massgebender als der che-

mische Charakter des Substrats. Farbstoffe von hinreichend starkem Charakter stehen nun genügend zur Verfügung. In Betracht würden also nur die Fälle kommen, wo solche starken Farbstoffe substantiv nicht ausreichend färben, wo also die Schuld an der Materie liegt. Die Mehrzahl der gewöhnlichen basischen und sauren Farbstoffe sind ausser Stande, substantiv Baumwolle zu färben, obwohl diese mit andern Farbstoffen (Salzfarben) tingibel ist. Die obligaten Beizenfarben färben aber auch nicht einmal Wolle und Seide substantiv. Methylviolett färbt Wolle aber nicht Baumwolle. Baumwolle färbt sich mit Azoblau aber nicht mit S Violett.

Schon die Thatsache, dass verschiedene Farbstoffe nicht alle Gewebe gleichmässig echt tingiren, bezw., dass manche Gewebstheile mit gewissen Farbstoffen gar nicht substantiv anfärbbar sind, spricht gegen die einseitig mechanische Theorie vom Färben (Oberflächenattraction), da ja nach dieser grundsätzlich alle Gewebe je nach der Weite ihrer Capillaren fähig sein müssten, durch alle Farbstoffe direct angefärbt zu werden, so dass demnach also alle Farbstoffe ausnahmslos substantive und gleichmässig echte Färbungen zu erzeugen im Stande sein müssten. Ein Farbstoff kann nun aber für ein Gewebe substantiv wirksam sein und dasselbe auch echt färben, während er für ein anderes Gewebe nur als adjectiver Farbstoff mittelst Beize praktisch verwendet wird, ohne eine solche aber dasselbe unecht färbt. Nach dem Vorangegangenen ist es durchaus nicht zulässig etwa bloss die echten, speciell säureechten Färbungen als auf chemischer Bindung, und die unechten ohne weiteres als auf physikalischer Bindung beruhend aufzufassen, es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sowohl die der Entfärbung widerstehenden wie selbst die widerstandsunfähigen Färbungen in erster Linie sämmtlich auf chemischer Bindung beruhen. Nach dieser Annahme würde also ein gefärbtes Chromogen deshalb nicht färben, weil es keine chemischen haptophoren Gruppen führt, ein Monamidofarbstoff schwach färben, weil er zu wenig ausgesprochenen Charakter, zu wenig Gruppen hat. Die obligat adjectiven Farbstoffe sind wohl weniger zu stark sauer, da ja auch starke Sulfosäuren und Nitrofarben substantiv färben (allerdings unecht), als vielmehr vor allem zu schwer löslich, die Gewebe haben relativ zu

schwache natürliche Basicität, um eine genügend innige Verbindung einzugehen.

Ist nun die Materie schwach basophil und mit starken Farbbasen substantiv relativ unecht färbbar, so kann man sie mit saurer Beize (Tannin) stärker basophil machen, so dass jetzt echte Verbindungen mit dem basischen Farbstoff zu Stande kommen; vorausgesetzt, dass das stark saure Tannin auf dem schwach basophilen Gewebe innig genug haftet, denn auch die Beize muss mit dem Substrat eine innige, echte Verbindung eingehen. Soll umgekehrt Materie mit einem hinreichend sauren Farbstoff gefärbt werden und geschieht das substantiv nicht echt genug, da die Materie stark und sehr deutlich basophil ist, so muss man sie mit basischen Beizen (Metalloxyde) behandeln und ihr so eine neue Oxyphilie verleihen.

Somit ist klar, dass stark saure Beizen entweder auf schwach basischer (oxyphiler) Materie eine Chromatophilie für basische Farbstoffe per Inversionem secundär neu schaffen, oder auf schwach saurer (basophiler) Materie die primäre Chromatophilie für basische Farbstoffe erhöhen. Erst recht natürlich würde, was aber in praxi natürlich niemals ausdrücklich erstrebt wird, da ja hier das substantive Färbevermögen völlig ausreicht, primäre starke Basophilie hierdurch gesteigert werden.

Somit wird also

basophile Materie durch saure Beizen verstärkt basophil,
basophile Materie durch basische Beizen oxyphil,
oxyphile Materie durch basische Beizen verstärkt oxyphil,
oxyphile Materie durch saure Beizen basophil.

Basophilie wird also stets durch saure Beizen garantirt, sowohl auf basophiler wie auf oxyphiler Materie; ist also ein Substrat mit einem kräftigen Farbstoff substantiv nicht ausreichend färbbar, weil etwa seine natürliche primäre Chromatophilie für selbigen nicht ausreicht, so muss es gebeizt und adjectiv behandelt werden. Für die Wahl des betreffenden Beizmittels ist aber weniger die Art der eigenen natürlichen, zu schwachen Chromatophilie des Substrates, als vielmehr der Charakter des anzuwendenden Farbstoffes ausschlaggebend; d. h. die Art der Beize wird durch den Charakter des jeweiligen anzuwendenden Farb-

stoffs bestimmt. Die Chromatophilie der Beize für den Farbstoff ist grösser und directer, als die des Gewebes für den Farbstoff, da die Beize den chemischen Charakter des Gewebes qualitativ oder quantitativ umprägt, also stets stärker wie dieser ist. Indem so die chemischen Gruppen des Beizmittels sich zu den chemischen Gruppen gleichen Charakters der Materie hinzuaddiren, die conträren Gruppen aber durch Verankerung absättigen und paralysiren, wird die Beize zu einem Bindemittel zwischen Substrat und Farbstoff, zu einem Vermittler der Färbung. Es hängt von der Differenz der Chemismen zwischen Substrat und Beizmittel ab, wie beschaffen die Chromatophilie des aus der Beizung hervorgehenden gebeizten Gewebes ist, indem wir voraussetzen, dass die meisten färbbaren Substrate basische und saure Gruppen neben einander führen, und auch die Beizen, wenigstens die basischen (Metalloxyde), nicht völlig einseitigen Charakters, wie die ausgesprochenen Farbstoffe sind.

Ist ein Substrat für substantive Färbung hinreichend chromatophil und tritt unbeabsichtigt eine Beizung desselben ein (Fixation), derart, dass der natürliche chemische Charakter des Substrats relativ stärker ist, wie der des Beizmittels, so bleibt die natürliche Chromatophilie selbst qualitativ gewahrt in dem Fall, dass die Beize entgegengesetzten Charakter hat; es tritt keine Inversion ein; der stark ausgesprochene Charakter des Substrats wird lediglich quantitativ etwas beschränkt, da ein Theil der freien haptophoren Gruppen gebunden ist, und nur der Rest noch activ verfügbar bleibt (Hämoglobin mit Kal. bichromat. behandelt, bleibt oxyphil). Hierdurch wird die Extensität des betreffenden Farbstoffs beschränkt; er färbt nur noch das unparalysirt Gebliebene; alles andere ist conträr chromatophil geworden. Ist also die primäre Chromatophilie sehr stark, so verschiebt sie sich auch bei chemischer Fixation und Beizung nicht; es tritt keine neue secundäre Farbstimmung auf.

Ueberall dort aber, wo der natürliche chemische Charakter für die Spaltung eines sonst praktisch tauglichen Farbsalzes, die Lösung und Bindung seines färbenden Princips

nicht ausreicht, muss man demselben künstlich durch chemische Manipulationen aufhelfen.

Alle die chemischen Kunstgriffe, die es ermöglichen, einem vorher überhaupt nicht, oder schlecht färbbaren Körper, resp. einem mit bestimmten Farbstoffen nicht gut färbbaren Körper Färbbarkeit oder höhere Färbbarkeit zu verleihen, speciell auch, statt unechter Färbungen, echte und säurefeste zu ermöglichen, fasst man unter dem Begriff des Beizens zusammen.

Wir constatiren aber nochmals: wir können künstlich durch physikalische resp. physikalisch wirkende Mittel (Hitze, Alkohol, Alkali, Essigsäure) nur Dichtung und Quellung hervorrufen und somit nur die Intensität und allenfalls die Nuance, d. h. die physikalische Election beeinflussen und modificiren, indem wir Cyanophilie in Erythrophilie umwandeln können und umgekehrt; dagegen wird die primäre chemische Chromatophilie (Basophilie, Oxyphilie) hierdurch nicht tangirt. Hierzu bedarf es chemischer und auf den Chemismus der Materie wirkender Mittel.

Die natürliche chemische Election kann also nur durch chemische Mittel geändert werden, nicht alle chemischen Mittel aber ändern diese Election; viele derselben wirken nur physikalisch, andere beeinflussen nicht den Charakter des Substrats, will sagen die Farbstoffbindung, sondern nur die Farbstoffspaltung. Die rein physikalischen Mittel haben wir in Cap. III besprochen.

Soweit chemische Mittel, welcher Natur auch immer, der Färbung förderlich sind, wollen wir sie nunmehr des einzelnen in ihrer Wirkung etwas genauer betrachten.

---

§ 3. Die uneigentlichen chemischen Beizmittel.

Man hat hier vor allem die uneigentlichen Beizen von den eigentlichen zu unterscheiden. Unter ersterer Bezeichnung kann man chemische Mittel verschiedener Natur zusammen fassen, die nur das eine gemeinsam haben, dass sie die Färbung befördern, was sie auf verschiedene Art thun, und die alle insofern von den eigentlichen chemischen Beizen unterschieden sind, dass sie dies nicht durch Herstellung der nöthigen fehlenden oder genügend starken Chromatophilie thun.

Es gehören in diese Rubrik der uneigentlichen Beizmittel und Fixative in erster Linie Säuren. Dieselben dienen zwar zur Entfärbung für basische Farbstoffe, doch unterstützen sie, wie wir gleich sehen werden, die sauren Farbstoffe in ihrer Wirkung. Es gehören nun hierher einmal die organischen Säuren, die eigentlich nur das Nucleïn coaguliren, fixiren und somit färbbar machen; allein die Gerbsäure fällt so ziemlich alle Proteïnsubstanzen, sie zählt aber, ähnlich wie die Picrinsäure, eine Farbsäure, schon zu den eigentlichen Fixations- und Beizmitteln. Weiter gehören hierher die anorganischen Säuren, die, mit Ausnahme der dreibasischen Meta-Phosphorsäure, alle albuminösen Substanzen coaguliren. Die Metallsäuren und ihre Salze gehören ebenfalls schon zu den eigentlichen Beizmitteln.

In zweiter Linie sind zu nennen die Oxyde der Leichtmetalle, Alkalien und alkalische Salze. Sie coaguliren das Paranuclein und verstärken die Färbung der Farbbasen sowie der basischen und sauren Baumwollsalzfarben. Die Kalkverbindungen, die mit gelösten basischen Farbstoffen Niederschläge geben, sowie die Verbindungen der Thonerde gehören eigentlich auch schon ebenso wie Tannin, Picrinsäure und Metallsäuren in das Gebiet der eigentlichen Beizen. Ueber die Differenzirung mit Salzen werden wir bei den eigentlichen Beizen das Nähere hören.

Schliesslich gehören hierher gewisse organisch-aromatische Verbindungen wie Phenol, Anilin, Chinolin, Pyrodin etc. Das saure Phenol wirkt auch wie Alkohol, Formol, Aether und Aceton einfach physikalisch fixirend; alle diese Mittel wirken ferner farbstofflösend und entfärbend; unter Umständen aber wirken sie die Färbung befördernd. In welcher Weise das geschieht, ist nicht ganz durchsichtig. Es scheint, dass sie nicht nur den Farbstoff auflösen, sondern sich auch chemisch mit ihm verbinden. Ihr Lösungscoeffient ist höher wie der des Wassers, gehören sie doch mit zu den stärkeren Extrahentien; es wird daher in dem gleichen Querschnitt des Diffusionsstroms eine grössere Menge Farbstoff enthalten und zur Verfügung der attrahirenden Micellen sein, als in einer bloss wässrigen Lösung. Andererseits wird durch die Verbindung der Anilin- und Farb-

stoffmoleküle zwar kein eigentlich unlöslicher Lack gebildet (die Verbindung ist vielleicht eine ähnliche wie bei den Jodfetten), aber doch eine lackartige Verbindung etwa wie beim Alaunhämatoxylin. Während bei letzterem aber im Wesentlichen auch die basische Natur des Thonerdeoxyds wichtig und massgebend ist, ist hier möglicher Weise nur der grosse physikalische Molekulardruck, das herabgesetzte Diffusionsvermögen und somit die erhöhte T.-K. von Bedeutung, wofür der Umstand spricht, dass in gleicher Weise Carbolsäure und basisches Amidobenzol die Färbung desselben Präparates mit denselben Farbstoffen begünstigen. Ueber die Natur der dadurch erst färbbaren Materie ist es schwer, bestimmtes auszusagen. Ehrlich meint, dass die T.-Bc. eine undurchdringliche Hülle besässen. Wenn aber dieselbe für grossmoleculare Farbstoffe vorher zu dicht war, so kann man eigentlich jetzt nicht annehmen, dass das Molekül des Farbstoffs durch Addition mit Anilin etc. noch mehr vergrössert sei. Vielleicht liegt also nicht erhöhte T.-K., sondern vielmehr erhöhte Diffusibilität vor, durch welche der Farbstoff nicht hineingepresst, sondern hineingeschlichen wird. Das Alaunhämatoxylin wird nicht gespalten, sondern als solches von der Faser aufgenommen, indem diese sich mit noch freien Affinitäten des Thonerdeoxyd verbindet, welches seinsrseits durch andere Gruppen wieder mit dem sauren Hämatoxylin verankert ist. Ob das Anilin sich auch mit der Faser chemisch verbindet, ähnlich wie es das zu den eigentlichen Beizen gehörige Türkisch-Rothöl thut, steht nicht fest. Möglicherweise verhält sich die Sache folgendermaassen: Die Anilinfarbstoffe haben eine grössere Avidität zum Anilinöl als zum Wasser, bezw. ihre wässrige Lösungen eine besonders grosse Adhäsion zum Anilinöl (s. a. o. S. 123), so dass die Lösung eines grossmolecularen Farbstoffs durch eine mit Anilinöl getränkte engporige Membran leichter, schneller und unter geringerem Druck diffundirt als durch eine nicht getränkte, bloss wasserhaltige. Somit würde das Anilinöl ähnlich wie Quellung verursachende Mittel die Diffusibilität erhöhen.

Im Uebrigen gelten für die Substanz der T.-Bc. die Gesetze der physikalischen Echtheit (bezw., da es sich um basische Farbstoffe und basophile Substrate handelt, auch die der chemischen Säureechtheit). Es handelt sich um ein dichtes, für

das Molekül selbst rother basischer Farbstoffe relativ zu dichtes Gefüge. Die wässerige Farbstofflösung diffundirt schwer, färbt gar nicht oder äusserst unecht; nur bei Anwendung grossen Druckes bezw. bei Erhöhung des Diffusionsvermögens kann die Farbstofflösung zu den basophilen Zellen herantreten. Ist sie aber hineindiffundirt, so ist sie auch äusserst schwer wieder zu entfernen (s. S. 148 u. 200).

Wir treten nun in die specielle Besprechung der genannten uneigentlichen Beizen ein. Hier ist eins der ältesten und bekanntesten das von Koch angewandte Verfahren der Tuberkelbacillenfärbung mit Methylenblau + Kalilauge. Im Gegensatz zu anderen Bacillen verhalten sich nämlich die Tuberkelbacillen fast den meisten einfachen Anilinfarbstoffen gegenüber refractär. Durch einen Zusatz von Alkali zum Farbstoff gelingt es indess, den Bacillenleib gewissermassen „aufzuschliessen", und ihn der Färbung zugänglich zu machen. Seitdem sind Alkalien als Beizen verschiedentlich in Gebrauch. Dazu gehören der kohlensaure Ammoniak, das kohlensaure Lithion, auch wohl der Borax. Nicht zum geringsten Theil dürfte die Wirkung des Alkali wohl darauf beruhen, dass durch dasselbe die basischen Farbsalze zersetzt werden, indem sich das starke Alkali an Stelle der schwächeren Farbbase mit der färberisch indifferenten Säure des Farbsalzes verbindet, dadurch letzteres spaltet, zersetzt, und die Farbbase somit zur Färbung frei macht. Dies ist von Wichtigkeit besonders bei solchen Substraten, deren natürliche Säure zu dieser Befreiung der Farbbase und Dissociirung des Farbsalzes, weil sie schwächer als die indifferente Säure des Farbsalzes ist, nicht ausreicht. Zusatz von Alkalien zu Lösungen basischer Farbstoffe wirkt also in dem eben erwähnten Sinne verstärkend auf den Färbeakt ein, wie die Anwendung des Löffler'schen Methylenblau und der Unna'schen Schwebefällung beweist. Ein besonders schwer zersetzbares Salz ist das Methylgrün; nur die nucleïnsäurehaltigen Kerngerüste sind im Stande dasselbe zu spalten und sich mit ihm zu tingiren (s. S. 212). Wollte man auch andere Substrate mit diesen Farbstoff färben, so müsste man das Bad alkalisch machen (s. S. 110). Es ist

klar, dass umgekehrt eine Vorbehandlung der Präparate mit Säuren die Färbbarkeit der Materie für basische Farbstoffe erhöhen müsste (s. o. S. 105). Andererseits begünstigt Alkalibehandlung der Materie auch durch partielle *Quellung* die *Diffusion* der Lösung saurer Farbstoffe in gewisse Theile und verstärkt so deren Färbung. In welcher Weise Alkalien (Seife) die Färbung saurer Farbstoffe auslaugen, ist in Capitel III auseinandergesetzt worden. Das Alkali substituirt die Gewebsbase und reisst die von jener aufgenommene Farbsäure an sich, wodurch wieder ein leicht lösliches Salz gebildet wird.

Umgekehrt kann in gleicher Weise Säure, speciell Essigsäure, als Zusatz zur Farblösung die Färbung basischer Farbstoffe theilweise behindern. Die schwache Gewebssäure kann jetzt das gesäuerte Farbsalz nicht dissociiren, die Base nicht aufnehmen. Nach der Färbung angewandt, zieht sie basische Farbstoffe stark aus. Da nämlich nur die Farbbase aufgenommen wird, welche mit der unlöslichen Gewebssäure ein in Wasser unlösliches Salz bildet — Wasser kann manche dieser Verbindungen, die eine kräftige, grossmoleculare, dunkle Farbbase enthalten, nicht dissociiren — und da die Farbbase an und für sich schwerer löslich wie das käufliche Farbsalz ist, so ist es klar, dass die Essigsäure die Verbindung einer schwächeren Gewebssäure mit der Farbbase dissociirt und mit der befreiten Farbbase ein leicht lösliches Salz bildet (s. S. 209 ff.), zumal wenn diese selbst von nur schwach basischem Charakter ist.

In welcher Weise Säuren, der Lösung saurer Farbstoffe zugesetzt, der Färbung förderlich sind, ist aus obigen Auseinandersetzungen über das alkalische Bad basischer Farbstoffe mut. mut. ersichtlich. Jedoch können sie auch der färberischen Materie selbst, z. B. dem lebenden Kerngerüst zugefügt, die Färbung basischer Farbstoffe verstärken, sei es durch Coagulation und Dichtung der Materie, sei es dadurch, dass ihre natürliche Acidität vermehrt, die Farbbase jetzt mit grösserer Kraft angezogen wird, die Säure also an Stelle der indifferenten Säure des Farbsalzes tritt, und dieses derart dissociirt wird, wie wir es soeben geschildert haben. *Im Gegensatz zu den eigentlichen Beizen liefern die uneigentlichen also nicht die zur Farbstoffbindung, sondern die zur Farbstofftren-*

nung nothwendige Alkalinität resp. Acidität. Sie dienen nicht zur Aufnahme der färbenden Principien, sondern zur Lösung derselben.

Das alkalische Seifenbad resp. neutrale Salzlösungen verstärken nun auch die Färbung mit den „neutralen" substantiven Baumwollfarben und zwar in gleicher Weise sowohl mit den sauren wie mit den basischen. Ist doch Baumwolle sowohl mit basischen wie mit sauren Farbstoffen substantiv färbbar, sobald diese eben Baumwollfarben sind.

Hier aber wird nicht die freie Farbbase oder Säure, sondern das ganze Farbsalz als solches aufgenommen. Solche Baumwollfärbungen sind demnach seifenecht aber säureunecht. Zum Verständniss dieser Erscheinung wird nun aber eine andere Erklärung herbeigezogen, als die für die Bäder der übrigen Farbstoffe gültige. Da es sich zeigte, dass die Baumwolle aus einer ungesalzenen Lösung nicht allen Farbstoff aufnimmt, sondern ein Theil gelöst bleibt, nahm man an, dass die Salze, die Bastseife oder venetianische Seife, das Lösungsvermögen der Flotte für die betreffenden Farbstoffe herabdrücken. [Wenn es bloss dunkle, schwer lösliche, also leicht ausfällbare basische, und helle, stark diffundirende und schwer zu retinirende saure Farbstoffe gäbe, wie sie ja in der histologischen Praxis zumeist angewendet werden, dann könnte man in der That sagen, dass alle Quellung verursachenden Fixationsmittel der Materie (Osmiumsäure) der Aufnahme saurer Farbstoffe feindlich (acidophob) seien, da sie die Attractionskräfte der Capillarwände herabsetzen. Nun giebt es aber ausser hellen basischen (physikalischen Plasmafarben) auch dunkle saure Farbstoffe (s. S. 187), die, soweit sie Carbonsäuren sind, sogar schwerer löslich als die Farbbasen sind, aus denen sie entstanden gedacht werden müssen (s. S. 46 und 47). Man kann also füglich wohl nicht sagen, dass die hellen sauren Nitro- und Sulfofarben in Folge des sauren Bades, oder die sauren Phenolfarben in Folge einer ihnen oft dunkle Nuance ertheilenden Alaunlösung deshalb ebenso intensiv wie die schwer löslichen dunklen Farbbasen färben, weil durch diese Zusätze ihre zu hohe Löslichkeit auf das Niveau der basischen Farbstoffe „herabgedrückt" wird.]

In der histologischen Technik ist von basischen uneigent-

lichen Beizmitteln bloss die Venetianische Seife bei der Nissl-Färbung in Gebrauch. Wir hätten also:

Alkalien, der Materie zugesetzt, verstärken die Färbung mit saurem Farbstoff; der Lösung zugesetzt, die Färbung mit basischem.

Säuren, der Materie zugesetzt, verstärken die Färbung mit basischen Farbstoffen, der Lösung zugesetzt, die Färbung mit sauren.

Materie mit Alkali behandelt, ist geeignet zur Färbung mit sauren Farbstoffen, mit Säure behandelt, zur Färbung mit basischen.

Die Lösung saurer Farbstoffe wird durch Säurezusatz, die basischer Farbstoffe durch Alkalizusatz für die Färbung verstärkt.

Zur Verstärkung basischer Farbstoffe dient:

Zusatz zur Flotte von Alkali,
Behandlung des Substrats mit Säure.

Zur Verstärkung saurer Farbstoffe dient:

Zusatz zur Flotte von Säuren,
Behandlung des Substrats mit Alkalien.

Wie Alkalizusatz zur Farblösung wirkt auch Amidobenzol (Phenylamin), Anilinöl bezw. das Anilinwasser verstärkend auf die Färbung der Tuberkelbacillen mit basischen Farbstoffen ein. Man glaubte hierfür auch die basische Natur des Anilins verantwortlich machen zu müssen, doch zeigte es sich, dass bei den gleichen Farbstoffen, deren Färbung durch Anilin verstärkt wird, auch die Carbolsäure, also ein saures Phenol in gleichem Maasse verstärkend wirkt, eine Thatsache, die durch die Tuberkelbacillenfärbung nach Ehrlich (Anilin-Gentiana) und Ziehl (Carbol-Fuchsin) bestens illustrirt wird. Ausser Anilin können auch Pyridin und Chinolin, ausser Phenol auch andere homologe Alkohole wie Thymol, Menthol, Napthol etc. als Beizen mit gleichem Erfolge verwandt werden. Von anderen organischen Beizen, die in letzter Zeit in Anwendung gekommen sind und deren Wirkung auch noch nicht recht durchsichtig ist, wäre vielleicht noch das Methylal, besonders für Methylenblau empfohlen, zu nennen.

Die uneigentlichen Beizen bewirken also je nachdem:

a) Erleichterte Farbstoffaufnahme seitens der Materie bei substantiven Farbstoffen und zwar auf mannigfache, nicht immer jedesmal leicht zu erkennende Weise.

1. Durch Coagulation gequollenen, lebenden Gewebes — Säuren.
2. Durch Quellung zu dichten Gewebes — Alkalien.
3. Durch erhöhte Diffusibilität — Anilinwasser, Carbolwasser.
4. Durch erleichterte Farbsalzdissociation — Säuren und Alkalien.

b) Erhöhte Farbstoffaufnahme seitens der Materie bei substantiven Baumwollfarben.

1. Durch veränderte Wasserlöslichkeit, Aufnahmefähigkeit seitens der Flotte.

Somit kann etwa ein Alkali auf drei- bis vierfache Weise zur Verstärkung der Färbung beitragen.

§ 4. Die echten Beizen und das adjective Färben.

Im Princip unterscheiden sich die **echten Beizen** nicht von den **eigentlichen chemischen Fixativen**. Es sind dieselben zu den Corrosiva oder Adstringentien gehörigen Körper, theils sauren, theils basischen Charakters, die je nach der bestehenden Absicht bald als Fixative, bald als Beizen Verwendung finden. Während aber der Zweck und die Bedeutung der Beizen darin liegt, die native, primäre chemische Chromatophilie graduell oder essentiell umzustimmen, tritt dieser Erfolg bei der Fixation höchstens unbeabsichtigt und oft unerwünscht auf. Der Zweck der chemischen Fixation ist der gleiche wie der der physikalischen, nämlich Niederschlag, Gerinnung und Ausfällung der albuminösen, protoplasmatischen Substanzen, einmal um überhaupt Färbung zu erzielen, für die ja eine gewisse Dichte der Capillaren erforderlich ist, dann aber auch um gewisse Structurelemente demonstrativ der descriptiven Forschung zugänglich zu machen. **Die Art des anzuwendenden Fixativs wird nämlich in erster Linie stets von der Natur des zu fixirenden Elements abhängig sein.** Während das Nucleïn durch saure Reagentien ausgefällt wird, sind solche zur Darstellung der Plasmastrahlungen, Kernspindeln, Centrosonmen etc. principiell zu verwerfen, ebenso wie ja alle Paranucleïnsubstanzen auch nur durch Alkalien coagulirt werden, welche ihrerseits das Nucleïn zum Quellen bringen. Auf die darauf kommende Färbung nehmen die Fixationsmethoden nur insofern Rücksicht, als sie nach erreichter Absicht und nach erfolgtem Eintritt der erstrebten Coagulation

das chemische Fixativ durch Auswässern, oder sogar durch chemische Mittel (Sublimat — Jod; Osmiumsäure — Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzkatechin) zu entfernen trachten, damit eben nicht die spätere Färbung leidet. Es liegt nun aber im Wesen der chemischen Fixative und Beizen, dass eine solche Entfernung nur in den seltensten Fällen eine complete sein kann und meist die darauffolgende Fäbung irgendwie tangirt; daher denn auch der Grundsatz gilt, dass überall dort, wo es auf Erforschung der natürlichen chemischen Chromatophilie abgesehen ist, chemische Fixative zu verwerfen und zu vermeiden sind. Dadurch nämlich, dass die Fixative, sofern sie Beizen sind, die natürliche chemische Beschaffenheit modificiren, beeinflussen sie selbstredend auch die zur Erforschung derselben vorzunehmende Färbung. Während von den uneigentlichen Beizen wohl bloss die Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Salpetersäure als Fixationsmittel in Betracht kommen, Alkalien aber ausser Seife bei der Nissl-Färbung, gar nicht, und von Salzen wohl nur das essigsaure Kali und das schwefelsaure Natron, sind, wie erwähnt, fast alle echten Beizen auch Fixationsmittel. Hierher gehören von saurem Charakter das Halogen Jod, die Picrinsäure, Gerbsäure, Osmiumsäure, die Chromsäure und ihre Salze, die mangansauren Salze; von basischem Charakter die Salze des Aluminiums und der Schwermetalle. Während die Chromsäure besonders gut Kernstructionen conservirt, eignet sich die Osmiumsäure und das Kaliumbichromat ganz besonders für die Erhaltung der cytoplasmatischen Structurelemente, speciell letzteres auch für Hämoglobin.

Theorie und Wesen der Fixation und Metallimprägnation soll uns im Folgenden an und für sich nicht weiter beschäftigen, sondern nur insofern, als sie in Correlation und Wechselwirkung zur Färbung stehen.

Im Gegensatz zu den uneigentlichen Beizen, die dem Gewebe nur die zur Spaltung des Farbsalzes qualitativ und quantitativ nöthige elektrochemische Tendenz verleihen, verleihen die echten Beizen (Mordants) dem Gewebe den zur chemischen Bindung der Principien der basischen oder sauren Farbstoffe nöthigen elektrochemischen Charakter, bezw. die zur chemisch echteren Bindung hinreichend starke elektrochemische Tendenz.

Während die uneigentlichen Beizen im Wesentlichen nur die Intensität und die physikalische, keineswegs aber immer auch chemische Echtheit der Färbung erhöhen, erstreben und erzielen die jetzt zu besprechenden eigentlichen Beizen in allen Fällen eine chemisch echte und speciell säurefeste Bindung.

Das Wesen einer wirklichen chemischen Beize besteht nämlich darin, dass sie einerseits zu dem Substrat, andererseits zu dem anzuwendenden Farbstoff chemische Affinität besitzt und so zu einem Bindemittel, zu einem Vermittler der Färbung wird. Sie sind also nicht mechanisch-physikalische Bindemittel, wie der Leim oder Kitt es ist, oder das Caseïn, welches beim Animalisiren der Pflanzenfaser als Klebemittel für die nicht Baumwollsalzfarben repräsentirenden Albumin-Farbstoffe benutzt wird, sondern chemische Bindemittel.

Als solche müssen sie in erster Linie von den betreffenden Substraten aufgenommen und deren Molekülen einverleibt und assimilirt werden. Die Aufnahme der Beizen beruht nämlich ebenso wie die der Farbstoffe nicht zum mindesten auf chemischer Bindung. Hierfür spricht einmal der Umstand, dass es kaum gelingt, die aufgenommene Beize durch Waschen oder sonstige physikalische Differenzirungsmittel vollständig zu entfernen, andererseits dass die Aufnahme nachweislich mit einer chemischen Spaltung der Beize einhergeht, wozu die einfach physikalischen Attractionskräfte doch kaum im Stande sein dürften.

Soweit nämlich salzartige Verbindungen als Beizen in Betracht kommen, wählt man möglichst leicht zersetzliche Salze, wie essigsaure Salze der Thonerde, Alaun mit Zusatz von Alkali, schwefelsaure Thonerde, Weinstein, welch letzterer leicht zersetzbare Weinsäuresalze bildet. Besonders wird in der Histologie das Eisen in verschiedenster Verbindung verwandt, als Eisenalaun, Eisensulfat, Eisensesquichlorat, Eisenchlorid, Eisenacetat. Beim Chrom sind die chromsauren Salze von den Salzen des Chroms (Chromalaun, Chromacetat) zu unterscheiden. Derartige Salze werden bei der Aufnahme mit Leichtigkeit gespalten und zerfallen schon durch einen geringen Impuls leicht in basische und saure Salze resp. in Oxyd und Säure, z. B. Aluminiumsulfat, Eisensulfat in Eisenoxyd, resp. Thonerde und Schwefelsäure, so dass nur das betreffende Oxyd des Schwermetalls (als beizendes Prin-

cip) zurückgehalten wird, und zwar so stark zurückgehalten wird, dass es höchstens in einem Ueberschuss des Beizmittels bezw. der betreffenden Säure aus der Faser wieder entfernt werden kann. Hierdurch unterscheidet sich das Beizen mit Metallsalzen von der eigentlichen Metallimprägnation, unter der man eine mechanische, körnige, niederschlagähnliche Ausfällung des Metalls in ungelöster Form versteht, ähnlich einer Färbung mit einer Deckfarbensuspension (Versilberung der Blutgefässcapillaren etc.).

Der Lösung eines Oxydsalzes von der Formel M_2O_3 entziehen nun alle 3 Fasern eine gewisse Menge Oxyd und schlagen es als solches oder als basisches Salz nieder. Die Salze der Protoxyde von der Formel MO fixiren sich besonders bei Zusatz von Weinstein auf den animalen Fasern, aber nicht auf Baumwolle.

Da nun im Gegensatz zu den Beizen die Farbstoffe aus den Geweben meist schon durch Wasser oder allenfalls stärkere physikalische Mittel sich entfernen lassen, so ist klar, dass die Beizen eine stärkere (echtere) chemische Affinität zu den Geweben offenbaren als die Farbstoffe.

Umgekehrt beweisen die Beizen auch eine hervorragende chemische Affinität zu den Farbstoffen, eine höhere, wie die Substrate sie haben; denn aus den Substraten sind die Farbstoffe allenfalls schon physikalisch leicht zu entfernen, aus gebeizten Substraten aber nicht. Beizen liefern mit Farbstoffen nämlich nicht nur schwerlösliche (wasserlösliche), sondern sogar säurefeste, chemische, salzartige Verbindungen oder Legirungen, die man „Lacke" nennt. Im Gegensatz zu den wasserlöslichen Farbsalzen ist hier das färbende Princip nicht mit einer einfachen Säure oder einen Alkali (Oxyd eines Leichtmetalls), sondern mit einer Metallsäure (Gerbsäure) oder einem Schwermetalloxyd verbunden.

In Capitel III haben wir erfahren, dass es Verbindungen der Farbstoffe (mit dem Gewebe) giebt, die physikalisch und erst recht chemisch unecht sind, ferner solche die zwar physikalisch echt aber chemisch unecht sind, noch andere seltene, die trotz physikalischer Unechtheit chemisch echt sind, in Folge einer für hinreichende Färbung (Farbstoffbindung oder Spaltung) nothwendige nachträgliche Säuerung des Gewebes (Mastzellenkörner). Die Lacke, bezw. die Verbindungen der Farbstoffe mit dem ge-

beizten Gewebe sind aber nicht nur physikalisch, sondern auch hochgradig chemisch echt.

Während alle Lacke schwer lösliche Verbindungen der Farbstoffe sind, sind nun nicht alle schwer löslichen Verbindungen der Farbstoffe auch Lacke. Wir haben erfahren, dass basische Farbstoffe aus ihren Lösungen durch concentrirte Salzlösungen ausgefällt werden, dass sie mit Kalk unlösliche Niederschläge geben; all dieses sind keine Lacke. Speciell mit Picrinsäure geben viele basische Farbstoffe, besonders der Anilinblaureihe, wie Victoriablau, Nachtblau etc., derartig innige Niederschläge, dass man diese Farbstoffe zur gegenseitigen volumetrischen Titrage benutzen kann. Auch die übrigen sauren Farbstoffe geben mit anderen basischen Farbstoffen schwer lösliche Verbindungen neutraler Farbstoffe in der Weise, wie wir dieses in Cap. III des Näheren erörtert haben. Selbst die Verbindungen der Farbstoffe mit basischen oder sauren Beizen sind nicht immer Lacke, z. B. giebt das Tuchroth mit Metalloxyden nur schwer lösliche Salze. Während diese einfacheren schwer löslichen Verbindungen der Farbstoffe wohl als Salze aufgefasst werden können, scheint das für die gefärbten Lacke nicht angängig zu sein, da hiermit ihre schwere Zerlegbarkeit durch Säure in Widerspruch stehen würde. Die gewöhnlichen Farbsalze, besonders die käuflichen basischen Farbstoffe, sind ja gerade durch Säuren, wie wir sahen, leicht zerlegbar, und, als Verbindungen von Säuren, leichter wasserlöslich als die freien schwer löslichen Farbbasen, während die Lacke nicht nur noch unlöslicher als die freien färbenden Principien sind, sondern selbst der Säureeinwirkung erheblich widerstehen.

Trotzdem bestehen gewisse Analogien zwischen schwer löslichen Salzen und unlöslichen Lacken. Wir haben z. B. gesehen, dass die schwer löslichen neutralen Farbstoffe ausser in Alkohol, wobei sie natürlich nicht färben, nur in einem Ueberschuss des einen der beiden Farbstoffe, am besten des sauren, gelöst werden können. Hiervon macht man bei einer chemischen Differenzirung Gebrauch, indem man bisweilen basische Farbstoffe durch saure (oft Picrinsäure) entfärbt (s. o. S. 160) (Gentianaviolett durch Orange im Flemming'schen Dreifachverfahren, Carbolfuchsin durch Fluoresceïn, oder Corallin bei Tuberkelbacillenfärbung).

Ebenso sind die in Wasser schwer löslichen freien Farbbasen in gewöhnlichen, nicht färbenden Säuren leicht löslich, mit denen sie Farbsalze bilden, wovon man ja ebenfalls bei der chemischen Differenzirung Gebrauch macht. — Ganz analog geben die Farbstoffe mit Beizen (Farbbasen mit Gerbsäure) unlösliche Lacke, die, ausser in Alkohol, nur in einem Ueberschusse der Beize selbst löslich sind. Von diesem Umstand macht man ebenfalls bei der Differenzirung bei Beizenfärbung Gebrauch, indem man das nach der Beizung mit dem Farbstoff anfangs diffus gefärbte Gewebe ad maximum in Alkohol oder in dem angewandten Beizungsmittel selbst wieder so weit entfärbt, dass nur das gewünschte Substrat tingirt übrig bleibt. Das andere Gewebe, das mit der Beize eine weniger innige Verbindung eingegangen war, wird dann, obwohl auch auf ihm sich ein Lack gebildet hatte, doch entfärbt, da der gebildete Lack auf ihm nur mechanisch, oberflächlich haftet.

Schliesslich verhalten sich auch quoad Nuance die Lacke und Farbsalze ziemlich identisch. Ob die freie Farbbase sich mit einer indifferenten Säure, mit der Gewebssäure oder der beizenden Gerbsäure verbindet, es entsteht immer eine gleich gefärbte, nur mehr oder minder lösliche Verbindung. Mit anderen Worten, die Farbstoffe färben sowohl substantiv wie adjectiv in der gleichen Nuance, der Lack hat dieselbe Nuance wie das verwandte Farbsalz. Bei der substantiven Färbung wird nun allerdings das lösliche Farbsalz zersetzt und nur das färbende Princip aufgenommen, welches mit der Gewebssäure eine gefärbte Verbindung eingeht. Bei der Beizenfärbung hingegen tritt keine Zersetzung des Lackes ein; derselbe wird als solcher vom Gewebe aufgenommen. Allerdings mit wasserunlöslichen und vom Gewebe nicht zu zersetzenden Lacken kann man natürlich nicht ohne weiteres färben (Ausnahme: Alaunhämatoxylin, s. S. 238). Hier wird erst das Gewebe mit der Beize getränkt und gesättigt, wobei von ihr auch nur das beizende Princip aufgenommen wird; dann wird substantiv mit dem betreffenden Farbstoff gefärbt. Die so aufgenommene Beize wirkt dann als eine gewissermassen künstliche Gewebsbase, resp. Gewebssäure, zersetzt das Farbsalz und bindet das so in Freiheit gesetzte färbende Princip. Auf dem Gewebe ist

dann beizendes Princip + färbendes Princip = Lack fixirt. Bei der substantiven Färbung färbt der Farbstoff direct das Gewebe an, bei der adjectiven Beizenfärbung aber indirect durch Vermittlung der Beize; hier färbt er direct die Beize an. Lack ist also eine gefärbte Beize, ebenso wie ein Farbsalz eine gefärbte indifferente Base oder Säure ist. Die gebeizte und gefärbte Faser bildet als Tripelverbindung ein chemisches Individuum.

Was wir über die Nuance der Lacke gesagt haben, gilt in dieser Form nur für die facultativen Beizenfarben, zu denen ja alle basischen Farbstoffe und das Gros der sauren Farbstoffe zählen. Sie sind, wie man sagt, „monogenetisch", geben mit jeder Beize dieselbe Nuance. Wie es ganz gleichgültig für die Nuance des substantiven Farbsalzes ist, mit welcher Säure eine Farbbase verbunden ist (essigsaures, salzsaures Rosanilin) oder mit welcher Base (Na,Ka) eine Farbsäure, so ist es für die Nuance der adjectiven Färbung mit basischen Farbstoffen auch ganz gleichgültig, ob das Gewebe mit Gerbsäure, oder sonstigen sauren Beizen, wie etwa Türkischrothöl, Oxyöl- oder oxystearinsaurem Natron gebeizt ist.

Anders aber und eigenartig liegen die Verhältnisse bei den obligaten sauren Beizenfarben. Diese wie Alizarin etc., die, soweit sie löslich, in wässriger Lösung oder substantiv angewandt, äusserst matt gelb oder bräunlich erscheinen, erleiden durch Beizung eine Metachromasie oder einen Chromotropismus, indem das Metalloxyd mit der unscheinbaren Farbsäure eine dunkle, schön gefärbte Verbindung bildet, ähnlich wie ja auch bei substantiven Farben oft das freie färbende Princip eine andere Nuance hat wie das Farbsalz. Diese obligaten sauren Beizenfarben werden nämlich nicht als Salze, sondern, in Pastenform als freie Farbsäuren angewandt, welche noch schwerer wasserlöslich sind als die freien Farbsäuren substantiver Farbstoffe. Die Salze dieser Farbsäuren mit den Oxyden oder Salzen der Leichtmetalle (Kali, Kal. carbonic.) sind allerdings auch schön gefärbt, werden aber nie angewendet, da sie als solche substantiv auch nur höchst unechte und unscheinbare Färbungen liefern. Auch hier könnte ja nur die freie Farbsäure aufgenommen werden; dieselbe aber bildet mit der Farbbase keine gefärbte oder doch keine haltbare gefärbte Verbindung, da an-

scheinend die natürliche Basicität der Gewebe zu schwach ist; sind doch die obligaten Beizenfarben durch Chromophor und Auxochrome ganz besonders stark und einheitlich gesäuert (s. o. S. 9 ff., 28 ff.). Dies sind zwar auch die Sulfo- und Nitrofarben, aber diese sind wasserlöslicher und leichter diffundirend, während die Beizenfarben äusserst schwer löslich sind. Durch die Beize am Gewebe werden die färbenden Principien der Beizenfarben quasi gelöst[1]) (wie der Lack in einem Ueberschuss von Beize), ebenso wie bei der substantiven Färbung eine freie Farbbase in der Gewebssäure. Für eine substantive Färbung, d. h. zur Lösung und Bindung eines obligaten Beizenfarbstoffes reicht die natürliche Basicität nicht aus; hier muss künstlich durch basische echte Beizen bei oxyphilen Substraten nachgeholfen bezw. bei basophilen Substraten die nöthige' Oxyphilie ertheilt werden.

Fügt man also bloss Alkalien, Salze der Leichtmetalle, basisches Chinolin, Alkaloide etc. den Lösungen saurer obligater Beizenfarbstoffe hinzu, resp. löst letztere in ersteren auf, so kann man zwar, da jetzt wasserlösliche gefärbte Salze entstanden sind, „substantiv" färben, aber doch sehr unecht und farbschwach. Die Lösung verhält sich nahezu indifferent wie ein Chromogen, als ob in ihr die freien haptophoren Gruppen oder sauren Affinitäten durch die zugefügten Basen erheblich abgestumpft wären. Da Lacke eben schwerlösliche und chemisch schwer zersetzbare (echte) Verbindungen sind, so können die leichtlöslichen Alkalisalze der Alizarine bezw. die aufgenommenen freien Säuren mit der einem Alkali entsprechenden Gewebsbase eben nur unechte Färbungen geben. Sie sind ebensowenig Lacke wie die ge-

1) Die Lösung (Auflösung) des freien färbenden Princips seitens des Gewebes oder der echten Beize, gleich Ueberführung in einen anderen Aggregatzustand verbunden mit chemischer Bindung, ist zu unterscheiden von der Lösung (Loslösung) des färbenden Princips seitens des Gewebes oder der uneigentlichen Beize aus der chemischen Verbindung des Farbsalzes (Dissociation), s. S. 225—228. Erstere wird durch natürliche Seitenketten-Chromatophilie oder künstlich durch echte Beizen besorgt (Basicität = Oxyphilie), letztere durch freie Alkalescenz des Gewebes gegenüber sauren, Acidität gegenüber basischen Farbstoffen, die dem Gewebe von Natur anhaftet, oder die künstlich durch uneigentliche Beizen verliehen werden kann, bezw. die künstlich durch uneigentliche Beizen, die man entsprechend umgekehrt den Farblösungen hinzufügt, unterstützt werden kann (S. 229—232).

wöhnlichen sonstigen sauren oder basischen Farbsalze, die oft ja schon durch blosses Wasser physikalisch zersetzt werden. Während aber die Verbindungen des Alizarins mit Kali, Natron, Kalk schon in der Kälte durch Essigsäure zersetzt werden, geschieht dies bei den Alizaraten des Eisens, Chroms, Zinns und der Thonerde erst nach längerem Kochen mit anorganischen Mineralsäuren. Letzteres sind also Lacke, und nur die Lacke der Alizarine sind ihre einzigen beständigen Verbindungen. Gerade wegen dieser schweren Zerlegbarkeit durch Säuren, durch die es nicht gelingt, die Farbsäure aus der Verbindung zu verdrängen und zu substituiren, kann man die Lacke nicht als salzartige Verbindungen wie die gewöhnlichen Farbsalze auffassen, bei denen das färbende Princip nicht mit einem Metalloxyd oder Gerbsäure, sondern mit einfachem Alkali oder Säure verbunden ist, ganz abgesehen davon, dass auch die Stellung der OH- und COOH-Gruppen einer Farbsäure für das Zustandekommen eines Metalloxyd-Lackes von ausschlaggebendem Einfluss ist. Während im Uebrigen alle OH- und COOH-Farbstoffe mit Alkali Salze bilden können, bilden nicht alle mit Metalloxyden auch wirkliche Lacke, bezw. sind nicht alle zur Beizenfärbung geeignet (s. u. S. 241). Aehnlich wie mit dem Alizarin ist es übrigens mit Hämatoxylin. Auch wenn man wässrige Hämatoxylinlösung mit Lithium carbonicum oder essigsaurer Thonerde statt mit Alaun versetzt, so entstehen gefärbte, aber nicht oder wenig färbende Lösungen. Nur ganz bestimmte, chemisch präformirte Materie färbt sich hier, die meiste bleibt, obwohl die Lösung schön dunkel blauviolett gefärbt ist, ungefärbt, ähnlich wie bei Anwendung von Lösungen gefärbter, aber chemisch indifferenter Chromogene.

Anders ist es, wenn man Alaun der Hämatoxylinlösung zufügt: so entsteht eine stark färbende, gleichsam substantiv aber invertirend wirkende Farblösung, sei es, dass das Alaun mit Hämatoxylin überhaupt keinen unlöslichen Lack, sondern eine Art löslicher Doppelverbindung bildet, sei es, dass sich der entstehende Lack in einen Ueberschuss des Alauns sofort wieder auflöst. Jedenfalls wird das Thonerde-Hämatoxylinat bei dieser anscheinend substantiv wirkenden Färbung nicht zersetzt, sondern, ähnlich wie das Ziehl'sche Carbolfuchsin oder Weigert's Resorcinfuchsin, als solches aufgenommen, aber nicht physika-

lisch gebunden, sondern (cf. Baumwollsalzfarben, Färbung neutrophiler Substanzen mit neutralen Farbstoffen) durch noch freie Affinitäten der Thonerde. chemisch mit dem Gewebe verankert. Dass übrigens nicht alle Beizen für alle Farbstoffe gleichwerthig in ihrer Anwendung sind, zeigt sich darin, dass im Gegensatz zu Hämatoxylin eine Alaun-Alizarinlösung ebensowenig echt färbt wie eine alkalische Alizarinlösung. Es bilden nun zwar die facultativen sauren Beizenfarben mit den Beizen unlösliche Verbindungen, im Gegensatz zu ihren Verbindungen mit Leichtmetalloxyden; von den obligaten sauren Beizenfarben, die substantiv auch in ihren Alkaliverbindungen unecht färben, kann man aber nicht wohl sagen, dass ihre Beizenfärbung darauf beruht, dass durch die Beizen ihre Löslichkeit herabgedrückt wird, zumal die Nuance der Alkali- und Alaunverbindung die gleiche ist.

Während nun die besprochene Eigenthümlichkeit der obligaten Beizenfarben, nämlich im Gegensatz zu ihrer substantiven Färbung nur mit Beizen nicht nur haltbare, sondern auch schön gefärbte Verbindungen zu geben, eigentlich nur etwas Accidentelles ist, nämlich darauf beruht, dass dieselben als freie ungefärbte und wenig färbende Farbsäuren verwandt werden, ist es eine essentielle Eigenschaft von ihnen, sogenannte „polygenetische“ Färbungen zu liefern. Im Gegensatz nämlich zu den facultativen sauren Beizenfarben ist die Nuance des gebildeten Farblackes je nach dem angewandten Metallsalz verschieden (Eisen anders als Chrom u. s. w.), wieder ein Zeichen, dass die Lackfärbung von der Beize abhängt (s. u. S. 244).

Eine Ausnahme bilden von den facultativen Beizenfarben in dieser Hinsicht nur die sogen. Chromotrope (Azorubin S etc.), die ebenfalls mit Alaun anders nuancirte Färbungen liefern als etwa mit Bichromat.

Bei substantiver Färbung mit basischen Farbsalzen sahen wir, dass Zusatz von Alkalien oder alkalischen Salzen zur Farblösung die Färbung verstärkt, desgleichen der Basen Anilin und Chinolin; auch die Färbung von basischen Carbonsäuren, wie Chromgrün und Rhodamin wird hierdurch in gleicher Weise verstärkt. Dasselbe Resultat trat ein, wenn Essigsäure der Materie zugefügt worden war. Fügt man die chemisch adäquate echte Beize der Lösung adjectiver Beizenfarbstoffe selbst hinzu,

statt wie nöthig der Materie, so tritt keine Färbung ein, da unlösliche Farbverbindungen, Lacke gebildet werden. Mit gerbsaurem Fuchsin kann man direct ebensowenig ohne weiteres färben, wie mit einer Eisenhämatoxylinverbindung. Dagegen wird stark adjective Färbung erzielt mit basischen Farbstoffen, wenn die Materie mit sauren Beizen, wie Gerbsäure, mit sauren Beizenfarbstoffen, wenn sie mit Metalloxyden, Sublimat etc. behandelt war. Zusätze echter Beizen zur Farblösung werden (abgesehen vom Alaunhämatoxylin und Alauncarmin) Färbung nur ermöglichen und verstärken, wenn es sich, wie bei bei den uneigentlichen Beizen, um chemisch conträre Beizen handelt, also saure zu sauren Farbstoffen, basische zu basischen. So ist ein Jodhämatoxylin in Gebrauch, und andernfalls könnte man vielleicht auch die Färbung mit den Doppelsalzen hierher rechnen, die die basischen Farbammoniake (Methylgrün, Methylenblau etc.) mit Platinchlorid und Zinkchlorid geben.

Die basischen Farbstoffe sind nun sämmtlich facultativ adjectiv verwendbar. Für basische Farbstoffe muss man, um Lacke zu bilden, natürlich saure Beizen (Gerbsäure, Metallsäuren und ihre Salze, wie Kali chromicum, Metalloide [Jod]) wählen. Von sauren Farbstoffen können nur die OH- und COOH-Gruppen führenden mit basischen Beizen (Metalloxydsalzen [Chromacetat]) fixirt werden. Alle sauren lackbildenden Beizenfarben sind Phenol- (Nitrosophenol) und Carboxylfarben, doch decken sich beide Begriffe nicht; der der Phenolfarben ist der weitere; nicht alle Farbalkohole und Carbonsäuren sind nämlich auch auf Beizen ziehend, d. h. praktisch adjectiv zu verwerthen, selbst wenn sie nicht, wie Tuchroth, bloss schwer lösliche Salze, sondern selbst echte Lacke bilden. Nicht alle Farbstoffe, die mit Beizen Lacke geben, nicht alle Lackfarben sind nämlich auch ohne Weiteres zur Beizenfärbung geeignet, sind Beizenfarben. Sie sind es nur dann, wenn sie mit der basischen Beize nicht neutrale Lacke bilden. Die Beize darf mit ihnen nur einsäurige Verbindungen liefern, die Farbsäure mit der Beize allerdings auch mehrbasige. Die Verbindung wird man sich demnach nicht zu denken haben wie ein triacides basisches Methylenblau, dessen sämmtliche drei basische Affi-

nitäten mit Säureresten abgesättigt sind, sondern wie ein bibasiges saures Eosin, dessen zwei saure OH-Gruppen je mit einer basischen Gruppe eines mehrbasischen Farbstoffs verankert sind, bezw. wie ein einsäuriges mehrbasisches Farbsalz, das nur an einer seiner vielen basischen Gruppen einen Säurerest angelagert, enthält. In jedem anderen Fall entzieht der saure Farbstoff wie ein Entfärbungsmittel dem gebeizten Gewebe die beizende Base, nimmt ihre sämmtlichen Affinitäten völlig für sich in Beschlag; er ist gewissermassen qualitativ im Ueberschuss, ist zu stark sauer für sie, ähnlich wie ja ein quantitativer Ueberschuss der Farbsäure den sich bildenden Farblack unter Umständen auflösen würde. Hier tritt keine eigentliche Auflösung des Lackes ein, aber der entstehende unlösliche Lack kann, da er keine freien Affinitäten für das Gewebe hat, auch nur oberflächlich noch an diesem haften. Er wird schon während der Färbeprocedur mechanisch entfernt. So sind zwar alle Oxyanthrachinone Lackfarben, praktische Beizenfarben von ihnen aber nur die Alizarine und ihre Derivate.

Hier besteht ein gewisser Unterschied zwischen der Histologie und der Technologie hinsichtlich der adjectiven Färbbarkeit ihrer Substrate. In der Histologie nämlich sind so ziemlich alle Substanzen basophil oder oxyphil, d. h. von deutlichem chemischen Charakter. In der Technologie indess figuriren neben den animalen Fasern die vegetabilischen, die von chemisch indifferentem Charakter sind, keine freien basischen oder sauren haptophoren Seitenketten führen. Wie es nur wenige Farbstoffe giebt, welche Baumwolle direct ohne Weiteres anzufärben vermögen, so ist auch nicht jede Beize hierzu ohne Weiteres geeignet. Für basische Farbstoffe kommt wenigstens nur oder in erster Linie die Gerbsäure hierfür in Betracht, die eine gewisse Affinität zur Baumwolle manifestirt. Zwar geben die basischen Farbstoffe auch zum Theil mit Picrinsäure äusserst schwer lösliche lackähnliche neutrale Verbindungen, doch könnte diese Farbsäure als Beize für basische Farbstoffe allenfalls in der Histologie, keinesfalls in der Baumwollfärbung in Betracht kommen, da ihr jegliche Affinität für Baumwolle mangelt. Zur adjectiven Beizenfärbung ist also Vorbedingung, dass einmal der Farbstoff mit der Beize Lacke liefert, ferner aber die Beize zum Substrat

chemische Affinität aufweist. Die Lacke unterscheiden sich von nur schwerlöslichen Verbindungen durch ihre hohe Säurebeständigkeit. Nicht alle OH-Farben liefern Lacke. Von denen, die Lacke liefern, sind praktisch brauchbar nur die, die nicht neutrale, sondern ungesättigte Lacke bilden.

Während bei einer substantiven Färbung das färbende Princip, etwa eine Farbbase direct sich mit den sauren Gruppen des Gewebes verbindet, thut sie das bei der adjectiven Färbung nicht; sie verbindet sich hier nur indirect mit dem Gewebe, direct aber mit der sauren Beize, welche dem Gewebe aufgesetzt und ihrerseits chemisch mit diesem verbunden ist. Bei substantiver Färbung färbt der Farbstoff unmittelbar das Gewebe, bei adjectiver das gebeizte Gewebe; er färbt quasi die Beize.

Die Beize ist also im wahren Sinne Vermittler zwischen Substrat und Farbstoff insofern, als ein Theil ihrer Affinitäten mit den haptophoren Gruppen der Materie sich verankert und diese völlig absättigt, ein Theil aber noch frei bleiben muss, welcher sich mit den Gruppen des Farbstoffs verbindet.

Eigentliche Beizen sind somit Bindemittel zwischen einer Materie, die mit einem Farbstoff nicht oder nur schwach färbbar ist, und dem Farbstoff. Sie müssen gleichzeitig zu dem Farbstoff Affinität aufweisen, mit dem sie nicht nur schwer lösliche chemische Verbindungen, sondern echte Lacke zu liefern haben, und sich auch mit der Materie chemisch verankern. Somit geben sie der Materie die qualitativ oder quantitativ fehlende Affinität für eine ausreichende Färbung mit dem betreffenden Farbstoff. Die Beize wirkt somit nicht als mechanisch-physikalisches Bindemittel, wie Leim, sondern es entstehen chemische Tripelverbindungen. (cf. Ferrocyankalium, Chromalaun, Brechweinstein etc.)

Wir hörten, dass die meisten Farbstoffe so ziemlich alle färbbaren Substrate substantiv zu färben vermögen, und zwar nicht etwa bloss die mehr weniger in sich neutralen, indifferenten und in ihrem Charakter wenig ausgesprochenen Farbstoffe, sondern gerade auch die farbkräftigen, chemisch deutlich ausgesprochenen. Die Ursache hiervon lag, wie wir erkannten, an der „Amphophilie“ der meisten Substrate, die neben überwiegend basischen oder sauren Gruppen, wie sie sich bei Färbung mit „neutro-

philen" Gemischen manifestiren, noch entgegengesetzte Gruppen besitzen, welche in Action treten bei singulärer Färbung mit chemisch inadäquaten, d. h. der überwiegenden Chromatophilie nicht entsprechenden Farbstoffen. So kommt es, dass fast jedes Substrat sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen substantiv tingibel ist. Ganz ebenso lässt sich im Princip jedes färbbare Substrat sowohl mit basischen wie mit sauren Beizen fixiren, was von Bedeutung ist angesichts der Thatsache, dass eine Beize nicht nur die für einen Farbstoff überhaupt nicht vorhandene Affinität liefern, sondern auch eine zu schwach vorhandene Affinität bis zu genügender Stärke steigern soll. Da nun die Beize viel stärkeren chemischen Charakter hat als die Substrate, so verhält sich eben, sagen wir oxyphiles (basisches) Cytoplasma einer stark basischen Metalloxydbeize gegenüber schon etwas mehr sauer (elektronegativ) [s. u. S. 254]. Wie aber ein basischer Farbstoff amphophil-basophile Materie säureechter färbt als amphophil-oxyphile Materie, bezw. echter als ein saurer Farbstoff, so tränkt auch entsprechend eine basische Beize basophile Materie inniger als eine saure Beize, giebt doch auch zum Beispiel das saure Aurin mit Alkalien stabilere Verbindungen, wie mit Säuren. Erwähnt ist bereits, dass die Beize in der entstehenden Tripelverbindung das Bindeglied ist, welches von den drei Componenten die stärksten Affinitäten, den ausgesprochensten Charakter besitzt. Eine Beize verbindet sich mit der Materie inniger, als wie es ein Farbstoff thun kann, und auch ihre Verbindung mit dem Farbstoff ist stets stabiler, als die Vereinigung zwischen der färbbaren Materie und einem Farbstoff. Die Beize ist das Mittelstück, welches sich nach zwei Seiten hin verankert; beide Bindungen sind ausserordentlich fest, da der chemische Charakter der Beize relativ prononcirter ist als der der Materie, und auch prononcirter als der des Farbstoffs. Mit einem Lack lässt die Materie sich in der gleichen Weise wie mit einem gewöhnlichen Farbsalz chemisch nicht färben; hierzu wäre ja Spaltung des Lackes zur Bindung des färbenden Princips erforderlich, so dass der Erfolg bloss eine dunkle Färbung mit diesem wäre; trotzdem färbt sie sich in dem oben besprochenen Sinne mit dem gesammten Farblack und zwar inniger als mit dem ungebeizten chemischen

Princip; nur ist hier der Lack nicht gespalten, sondern in toto aufgenommen, aber nicht physikalisch gebunden, sondern in eine Verankerung mittelst der noch für die Materie freien Affinität eingetreten, so wie es bei der scheinbar substantiven Färbung mit Alaunhämatoxylin geschieht. Ebenso färbt ein Farbstoff, ein gewöhnliches Farbsalz gebeizte Materie inniger und echter als ungebeizte. Mit anderen Worten: Die indirecte, mittelbare, durch Beize vermittelte Färbung einer Materie ist echter, widerstandsfähiger, säurefester, als die unmittelbare Färbung mit dem Farbstoff; oder: die adjective Färbung eines Farbstoffs ist echter als die substantive mit demselben Farbstoff.

Während nun ein Substrat sowohl mit basischen wie mit sauren Beizen sich behandeln lässt, sind zur Lackbildung, da doch die meisten practisch verwerthbaren Farbstoffe einseitig ausgesprochenen Charakter haben, stets zwei Componenten von conträrem elektrochemischen Verhalten erforderlich. Saure Beizen geben nur mit basischen Farbstoffen, saure Farbstoffe nur mit basischen Beizen wirkliche echte Lacke. Es ist daher klar, weshalb saure Beizen (Fixative) umgekehrt für saure Farbstoffe nicht nur nicht indifferent, sondern sogar Farbfeinde sind. So sind z. B. Chromsäure und die Chromate partiell „acidophob", indem sie eine Färbung nur noch mit dem sauren Eosin und S-Fuchsin gestatten, Tannin aber ist ebenso wie die Quellung verursachende Osmiumsänre total acidophob. Während also gewöhnliche, natürlich und primär basophile Materie substantiv sowohl mit basischen wie mit sauren Farbstoffen sich färben lässt, ist die Färbbarkeit der künstlich durch Beize basophilen Materie hinsichtlich der Extensität beschränkt; sie hat eine erhöhte intensive und echtere Färbbarkeit erlangt, aber nur mit basischen Farbstoffen. Ein basischer Farbstoff färbt substantiv sowohl basophile wie oxyphile Materie, adjectiv aber nur gegerbte oder sonst mit sauren Beizen behandelte, mag dieselbe vorher natürliche Basophilie oder Oxyphilie besessen haben. Hieraus folgt, dass die Verwendung des Farbstoffe bei adjectiver Färbung weniger vom Charakter des Substrats als dem der unmittelbar anzufärbenden Beize beeinflusst wird, bezw. dass die Wahl der Beize sich weniger nach der chemischen Natur des Substrats, als der des zur Ver-

g ung stehenden Farbstoffs zu richten hat (s. u. S. 264).
er ist es ganz besonders wesentlich, die sonstigen speciellen
genthümlichkeiten der betreffenden Beizen zu kennen. Osmium-
ure z. B. ist nicht nur acidophob, hat nicht nur keine che-
sche Affinität zu sauren Farbstoffen, sondern zerstört durch
ydation auch die meisten basischen. Nur sehr wenige basische
rbstoffe, wie Methylgrün und Safranin vertragen diese
ure. Umgekehrt hat Chromsäure hervorragende Affinität zum
sischen Safranin, die basischen Verbindungen des Platin,
lladium und Uran zur Carminsäure u. s. f. Dass die Nuance
r polygenetischen Farben von der Metallnatur der basischen
eize abhängt, ist schon erwähnt, desgleichen der Einfluss der
eberfixation.

[Eine Ausnahme der eben entwickelten Regel, die aber
ahrscheinlich nur eine scheinbare ist und ihre besondere Er-
lärung haben dürfte, stellt die Färbung der Syphilisbacillen
it basischen keine Oxygruppen führenden Farbstoffen und
senchlorid nach Giacomi dar, ferner die Färbung des mit
chromat behandelten Hämoglobins mit sauren Farbstoffen wie
osin, sowie die Affinität der sauren Chromotropfarben (Azo-
bin S) zu Bichromaten.]

Jedenfalls aber kann dieselbe Materie nicht nur substantiv,
ndern auch adjectiv sowohl mit basischen wie mit sauren
rbstoffen gefärbt werden, wobei nur zu letzterem Zweck
esmal die Beize variirt werden muss. Umgekehrt giebt es
ge wenige Farbstoffe, die in Folge ihres eigenartigen
rakters nicht nur substantiv basophile und oxyphile Materie
alle übrigen Farbstoffe, sondern auch adjectiv saure und
sche Beizen anzufärben vermögen.

Hierzu gehören die basischen Amidocarbonsäuren, wie Gallo-
in, Chromgrün und Rhodamin, die also anscheinend der
widersprechend, auch auf basischen Beizen fixirbar sind.
umgekehrt die sauren Farbstoffe Eosin und S Fuchsin auch
uren Beizen ziehen (Kal. bichrom.), ist schon erwähnt,
hat auch die Picrinsäure gewisse Affinität zum Eosin
256), die basischen Metallbeizen (Sublimat, Platinchlorid)
thylgrün.

Uebrigen ist klar, dass saure (basophile) Materie, die

substantiv chemisch echter mit basischen als mit sauren Farbstoffen gefärbt wird, umgekehrt adjectiv echter sich mit sauren als mit basischen Farbstoffen tingiren lässt. Zwar ist sie, wie erwähnt, auch adjectiv mit basischen Farbstoffen tingibel, und diese adjective Färbung ist ihrem Wesen entsprechend immer noch echter als die substantive Färbung mit basischen Farbstoffen; trotzdem haftet der durch basische Beize vermittelte Lack eines sauren Farbstoffes auf saurer Materie doch fester, als der durch stark saure Beize vermittelte eines basischen Farbstoffs, da die Affinität der Beizen zur Materie die nähere ist, und die basische Beize zu der basophilen Materie die grössere Affinität hat. Somit erzielt man die echtesten Färbungen nicht durch künstliche Verstärkung einer primären gegebenen Chromatophilie, sondern durch künstliche qualitative Umstimmung zu einer Chromatophilie entgegengesetzten Charakters, was man „Inversion“ nennt (s. Cap. II, S. 94). Auf der grösseren Echtheit der invertirten Beizenfärbungen gegenüber den nicht invertirten beruht der Erfolg des histologischen Beizens nach maximaler Differenzirung. Das gesammte Gewebe ist gleichmässig gebeizt und gleichmässig adjectiv gefärbt; während bei vorsichtig abgestufter fractionirter Differenzirung auch stabilere nicht invertirte Beizenfärbungen restiren, persistiren bei maximaler Differenzirung nur die invertirten. Mit anderen Worten: Die echtesten Lackfärbungen werden erzielt, wenn eine Beize ein Substrat und einen Farbstoff von gleichem, aber dem ihrigen entgegengesetzten Charakter verbindet.

Die Mehrzahl der histologischen Substrate hat temperirten, amphophilen chemischen Charakter; bei ihnen tritt, wie wir sahen, durch Beizen entgegengesetzten Charakters eine chemische Umstimmung ein; finden sich aber Substrate, deren chemischer Charakter relativ stärker als der der Beize ist, so würde hier durch eine elektrochemisch entgegengesetzte Beize keine neue secundäre Chromatophilie erworben, sondern die ursprüngliche primäre beibehalten bleiben.

In der praktischen Histologie ist eigentlich nur mit der secundären Farbstimmung zu rechnen, die die schweren Metalle, d. h. die basischen Beizen, verleihen; sie bezieht sich nur, erwähnt, ausser auf Methylgrün auf saure Farbstoffe u

hinsichtlich der Grösse der verliehenen Affinität, d. h. der Menge der maximalen Farbstoffspeicherung, in gesetzmässiger Beziehung zum specifischen Gewicht.

Von allen überhaupt mit Beizen fixirbaren Farbstoffen, allen Beizenfarben also, gilt nun das Gesetz, dass ihr adjectives Färbevermögen um so ausgesprochener, ihre Lacke um so echter sind, je echter ihre substantiven Färbungen sind, falls sie solche überhaupt zu leisten vermögen. Da zu letzteren nun nur die facultativen Beizenfarben befähigt sind, so kann man von diesen umgekehrt sagen, dass je stärker ihr Lackbildungsvermögen ist, um so echter auch ihre substantiven Färbungen ausfallen. Jedenfalls aber stehen Wasserlöslichkeit, Diffusibilität und Lackbildungsvermögen in gewissen und zwar gegensätzlichen Beziehungen. Den Sulfo- und Nitrokörpern geht das Lackbildungsvermögen ganz ab, die wasserunlöslichen, obligaten Beizenfarben geben die allerechtesten Lacke. Ein auf Beizen ziehender facultativer Farbkörper ist also um so besser adjectiv verwendbar, je weniger wasserlöslich er ist, je dunkler seine Nuance, je gedichteter seine Molecularconstitution ist (Ringform). Hiernach liefern Rhodamin und Chromgrün zwar keinen echteren Tanninlack als Rosamin und Malachitgrün, weil sie zufällig bei ihrer besonderen Constitution ja saurer als letztere sind und daher geringere Affinität zur Gerbsäure besitzen, wohl aber liefert Alizarin echtere Metalllacke als Alizarinsulfosäure, ringförmiges Xanthon als offenes Oxybenzophenon. Desgleichen färbt ringförmiges Rosamin substantiv und adjectiv auf Tannin physikalisch echter als offenes Fuchsin, ebenso Methylenblau als Phenylenblau, Fluoresceïn als Rosolsäure. Malachitgrün färbt substantiv physikalisch echter als Lichtgrün, Chromgrün als Malachitgrün, natürlich also erst recht echter als Lichtgrün; Chromgrün würde weiter echter färben als ein carboxylirtes Lichtgrün, letzteres echter als einfaches Lichtgrün. Wichtig aber ist, dass Chromgrün nicht nur substantiv, sondern auch mit Metalloxydbeize echter färben würde als carboxylirtes Lichtgrün, bezw. sulfurirtes Chromgrün.

Soweit hier eben basische Farbstoffe zu anderen basischen und saure zu anderen sauren in Beziehung gesetzt wurden, und

es sich um reine ungemischte Amidobasen, oder Phenol- bezw. Oxycarbonsäuren handeln, gilt das über den Grad der physikalischen Echtheit Gesagte zugleich auch für die chemische Echtheit, d. h. Säureechtheit der basischen, Seifenechtheit der sauren Farbstoffe, und zwar nicht nur adäquater basophiler resp. oxyphiler, sondern auch inadäquater Materie gegenüber (s. o. S. 209). Die weniger einheitlich ausgesprochenen Amidocarbonfarben sind von grösserer physikalischer, aber geringerer chemischer Echtheit als die Farbbasen, aus denen sie entstanden zu denken sind; haben sie allerdings schon sauren Charakter, so färben sie dabei doch säureechter als ihre uncarboxylirten Basen, nur dass diese Säureechtheit eines sauren Farbstoffs hier nicht eigentlich chemische Echtheit vorstellt. Die Sulfocarbonfarben und Oxysulfosäuren färben seifenechter, aber physikalisch unechter als die einfachen Phenol- und Carbonfarben, dagegen physikalisch und chemisch echter als die einfachen Sulfofarben. Wie saure Farbstoffe auf jeden Fall substantiv säureechter färben als basische (obwohl dieses hier eigentlich theoretisch keine chemische Echtheit, sondern bloss von praktischer Wichtigkeit ist), so sind auch die Lacke nicht bloss basischer Farbstoffe mit sauren Beizen, sondern auch saurer Farbstoffe mit basischen Beizen von grosser Säurebeständigkeit.

Da Träger des Lackbildungsvermögens saurer Farbstoffe die OH- und COOH-Gruppen sind, so ist klar, dass dasselbe um so grösser sein wird, je mehr von diesen zugleich die Wasserlöslichkeit herabdrückenden Gruppen im Molekül vorhanden sind. Diese Gruppen dienen aber nicht nur zur directen Verankerung mit den entsprechenden (basischen) haptophoren Receptorgruppen des nackten Substrats, sondern auch mit denen des gebeizten Substrats, d. h. mit der Beize. Demnach färbt Aurin nicht nur substantiv, sondern auch adjectiv echter als Benzaurin, Sudan echter als Monoxyazobenzol; Aurincarbonsäure giebt echtere Lacke als Aurin, Aurintricarbonsäure (Chromviolett) echtere als Aurincarbonsäure.

Das gleiche Verhältniss besteht bei den basischen Amidofarbstoffen. Auch hier hat von zwei Farbkörpern der das stärkere Lackbildungsvermögen, der substantiv die echtere Färbung giebt. Chrysoidin färbt somit substantiv und mittelst

Tannin echter als Anilingelb, Fuchsin als Malachitgrün. Das so schwach basische p-Monamidotriphenylmethan, das Wolle und selbst stärker saure Seide substantiv gar nicht anzufärben im Stande ist, giebt trotzdem noch adjectiv auf ausgesprochen stark saurem Tannin einen Lack, der aber sehr wenig haltbar ist. Ebenso färben die Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrol tannirte Baumwolle prachtvoll blau, doch wird dieser Lack schon durch schwache Säuren und Alkalien zerstört, entsprechend der Thatsache, dass auch die substantive blaue Färbung desselben Farbstoffs auf Seide fast unhaltbar ist. Das durch sein einfaches Chromophor in seiner Farbstoffnatur nur schwach ausgesprochene Tetramethyldiamidobenzophenon färbt nur schwach gelblich und liefert ebenso auch nur schwach gelbliche Tanninlacke. Das analoge Thioketon und Ketonimid (Auramin) liefert mit zunehmender Farbstoffnatur durch Verstärkung des Chromophors nicht nur dunklere, sondern auch echtere Färbungen und Lacke, ebenso wie dies Triamidoderivate gegenüber Diamidoderivaten mit Hülfe der Seitenketten thaten. Dazu kommt, dass beim Amidobenzophenon basische Gruppen an ein saures Chromophor angeschlossen sind, so dass schon deshalb nicht nur die substantiven Färbungen, sondern auch die Lacke weniger haltbar, wie bei den Auraminen sind. Entsprechend liefert das Diamidodioxytriphenylmethan nicht nur einen viel unechteren Tanninlack als etwa Triamidomonoxytriphenylmethan, sondern auch einen viel unechteren Metalloxydlach als Trioxymonamidotriphenylmethan. Dass Chromgrün und Rhodamin zwar substantiv echter färben als Malachitgrün und Rosamin, aber als Amidocarbonsäuren relativ wenig echte Tanninlacke liefern, ist schon gesagt. Immerhin ist der Tanninlack dieser deutlich basischen Farbstoffe noch echter als ihr Lack, den sie mit basischen Metalloxydbeizen liefern. Auf Tannin färben Malachitgrün und Rosamin echter, auf Metalloxydbeize die Aurincarbonsäuren und Fluoresceïne. Während nun also das Alizarin und die obligaten Beizenfarben den Beweis dafür liefern, dass nicht jeder Farbstoff, der adjectiv am besten färbt, auch die besten substantiven Färbungen liefert, illustrirt das Verhalten des Chromgrün und Rhodamin hinsichtlich der Thatsache, dass sie zwar substantiv, nicht aber adjectiv echter

färben als Malachitgrün und Rosamin eine Ausnahme der obigen Regel, nur ist dabei zu bemerken, dass die Carboxylderivate substantiv auch nur physikalisch echter färben als die nicht carboxylirten Amido-Basen, während umgekehrt die Sulfoderivate, z. B. das Lichtgrün, physikalisch unechter, aber säureechter als die nicht sulfurirten Basen färben u. s. f.

Basophile Kerne werden demnach von Aurantia zwar physikalisch und chemisch echter (seifenechter) gefärbt als von Picrinsäure (s. S. 209), von Fuchsin physikalisch und chemisch echter (säureechter) als von Malachitgrün; indess färbt basisches Malachitgrün chemisch relativ viel säureechter als saures Aurantia seifenecht färbt. Ebenso färbt Aurintricarbonsäure (Chromviolett) mit Chromalaun gebeizte Kerne alkaliechter (widerstandsfähiger gegen Ueberschuss der basischen Beize), als Aurincarbonsäure, und Fuchsin gegerbte Kerne säureechter als Malachitgrün. Da aber nur im ersteren Falle Inversion vorliegt, färbt schwach saure Aurincarbonsäure hier adjectiv relativ säureechter als stark basisches Fuchsin.

Handelt es sich daher um die adjective Färbung basophiler Substrate mit schwach basischem Monoxydiamido- und schwach saurem Monamidodioxytriphenylmethan, so färbt der Diamidofarbstoff auf Tannin echter als der Monamidofarbstoff, der Dioxyfarbstoff aber auf Alaun echter als der Monoxyfarbstoff; gleichzeitig aber ist auch in Folge der eintretenden Inversion der Alaunlack des Dioxyfarbstoffes relativ echter als der Tanninlack des Diamidofarbstoffs, folglich erst recht echter als der Tanninlack des Monamidodioxyfarbstoffs. Handelte es sich um oxyphile Materie, so wäre umgekehrt entsprechend der Tanninlack des basischen Diamidofarbstoffes echter als der Alaunlack desselben.

Auf S. 241 hatten wir also den Fall kennen gelernt, dass ein Lack, d. h. die Verbindung von Farbstoff + Beize, deshalb auf dem Gewebe nur mangelhaft haftet, weil er keine freien Affinitäten für letzteres übrig hat, da der Farbstoff gewissermaassen einen zu starken chemischen Charakter gegenüber dem gebeizten Gewebe, i. e. der Beize hatte. Hier haben wir den Fall, dass der Lack deshalb schlecht haftet, weil umgekehrt der Farbstoff einen zu schwachen Charakter gegenüber der Beize

aufweist, resp. das gebeizte Gewebe, Gewebe + Beize dem Farbstoff gegenüber zu stark ist.

Ein Farbstoff von schwachem Charakter färbt mithin gebeiztes Gewebe zwar immer noch etwas echter, als unpräparirtes, jedoch ist die Echtheit dieser Färbung immer noch eine relativ recht geringe. Man wird deshalb in praxi möglichst überhaupt nicht solche schwachen Farbstoffe anwenden, sondern nur ausgesprochene.

Wenn ein Agens an einem Substrat eine Reaction hervorrufen soll, selbige aber ausbleibt, so sind dafür zwei Gründe möglich: entweder ist das irritirende Agens zu schwach, um einen Eindruck, eine Läsion hervorzurufen, oder das Substrat ist immun, unempfänglich gegen das Irritament. In ersterem Fall wird man die Kräfte des Irritans zu steigern haben (in unserem Fall nur starke Farbstoffe verwenden); in letzterem Fall aber eine Aufnahmefähigkeit und Disponirtheit des Substrats durch Beseitigung, Herabsetzung und Schwächung der Resistenz, d. h. Steigerung der Sensibilität und Irritabilität hervorrufen müssen (wenn also selbst starke Farbstoffe zu unecht färben, wird man das Substrat beizen müssen).

Um imbibible Materie in gegebenen gefärbten Lösungen zu tingiren, ist hauptsächlichste Vorbedingung, dass die angewandten Lösungen auch Farbstoffe, d. h. chemisch wirksame Körper enthalten. Tritt dennoch keine Färbung ein, so muss man künstlich der hinreichend imbibitionsfähigen Materie chemische Aufnahmefähigkeit verleihen. Besitzt die Materie gar keine chemisch activen Gruppen (Baumwolle), so wird man ihr für den angewandten Farbstoff entsprechende zu verleihen haben. Besitzt sie Gruppen, aber dem angewandten Farbstoff widerstreitende, nicht verwandte (bei absoluter einseitiger Chromatophilie), so wird man diese Immunität durch Paralysirung (Beseitigung) der betreffenden Gruppen mittels Application solcher von conträrem und für den betreffenden Farbstoff adäquatem Charakter, d. h. durch Interpolation einer geeigneten Beize auszumerzen haben. Hat die Materie chemische und sogar adäquate haptophore Gruppen, aber in zu schwacher Zahl oder von zu schwacher Wirksamkeit, so muss man auch diesen durch Beize, aber bloss quantitativ, aufhelfen.

Somit haben wir also festgestellt:

Basische Farbstoffe färben substantiv:
- oxyphile Substrate relativ chemisch sehr unecht,
- basophile relativ echt;

adjectiv nach Tannin:
- basophile echter als substantiv,
- oxyphile per Inversion am echtesten;

Saure Farbstoffe färben substantiv:
- basophile Substrate chemisch relativ sehr unecht,
- oxyphile relativ echt;

adjectiv nach Metallsalzbeize:
- oxyphile echter als substantive,
- basophile per Inversion am echtesten.

Basophile Substrate färben sich also
- am unechtesten substantiv durch saure Farbstoffe,
- echter substantiv durch basische Farbstoffe,
- noch echter mittelst Tannin (Jod) durch basische Farbstoffe am echtesten mittelst Metallbeize durch saure Farbstoffe, (Inversion).

Wir betonten, dass ebensowenig wie die durch ein Farbsalz repräsentirte Verbindung einer Farbbase mit einer Säure, oder die eine Färbung vorstellende Verbindung eines Substrates mit einer Farbbase neutrale Verbindungen, wie Soda oder Bleizucker, sind, ebensowenig auch die Verbindung zwischen Beize und Gewebe, oder zwischen Beize und Farbstoff neutrale Verbindungen vorstellen, sondern in ihrem Charakter solchen Salzen wie dem doppeltkohlensauren Natron oder dem Bleiessig ähneln. Aber auch die durch Farbstoff + Beize + Gewebe repräsentirte Tripelverbindung ist kaum je völlig abgesättigt, sondern besitzt wohl stets noch freie Affinitäten, so dass sie noch nachträgliche Bildung von Quadrupel- und mehrfacheren Verbindungen gestattet. Schon die Behandlung eines bereits chemisch fixirten Gewebes vor der Färbung mit noch besonderer Metallbeize gehört hierher, wie es bei der Weigert'schen Markscheidenfärbung geschieht, wo erst in Bichromat gehärtet, dann in Kupferacetat gebeizt und schliesslich mit Hämatoxylin gefärbt wird. Das

Gleiche findet statt bei jeder Alaunhämatoxylinfärbung nach Sublimatfixation. Man nennt dieses „Aufsetzen" oder „Remontage".

Wird basisches Cytoplasma gegerbt, so ist das gerbsaure Gewebe nicht neutral, sondern sauer, und während das ungegerbte basische Cytoplasma oxyphil war, zu sauren Farbstoffen Affinität hatte, ist das gegerbte sauer oder basophil geworden, färbt sich per inversionem. Der rothe Alizarinthonerdelack nimmt hiernach noch Oelschwefelsäure auf, wodurch er lebhafter, „avivirt" wird. Kocht man ihn nun in einer mit Zinnsalz versetzten Seifenlösung, so nimmt er noch Zinn auf. Hierher gehört auch die in der Technologie geübte doppelte Beizung der Baumwolle für basische Farbstoffe, erst mittels Gerbsäure und dann mit Brechweinstein, einer basischen Beize.

Wie man bei substantiver Färbung das Differenzirungsmittel zugleich der Farblösung zufügen oder der Färbung nachfolgen lassen kann, so auch bei manchen adjectiven Färbungen kann die Beize nicht nur, statt vor der Färbung applicirt zu werden, der Farblösung selbst hinzugefügt (Alaunhämatoxylin), sondern ihr auch nachgeschickt werden. Wie bei substantiver Färbung eine Säure je nach Art des betreffenden Substrats oder Farbstoffs verschieden wirkt, wenn sie vorher dem Gewebe, oder nachher der Farblösung zugefügt wird, so wirkt auch eine Beize unter Umständen, nach der Färbung applicirt, nicht als Fixationsmittel, sondern als Lösungsmittel für den gebildeten Lack. In anderen Fällen aber wirkt sie auch nach der Färbung noch fixirend, wie denn z. B. die substantive Färbung des Anthracenroth noch nachträglich durch Fluorchrom befestigt werden kann (s. a. u. über das Entfärben mit Salzen S. 276). In anderen Fällen wird nach der substantiven Färbung angewandte Metallbeize als „Modificationsbeize" zur Abänderung des Farbentons benutzt, wie bei den Chromotropen (Azorubin S etc.) und den polygenetischen Alizarinen, ähnlich wie dies bei dem „Aviviren" des Alkaliblau und Malachitgrün (s. o. S. 105 u. 108) durch nachträgliche Application von Säure geschieht.

Aehnlich wird Katechu durch chromsaures Kali oxydirt, wodurch die Färbung dunkler wird, indem sich das aus dem Chromat gebildete Chromoxyd mit dem Oxydationsproduct des

Katechu verbindet. Ferner gehört hierher auch das sogenannte „Kupfern“. Durch nachträgliches Behandeln mit Kupfervitriol nämlich können gewisse substantive Färbungen seifenecht gemacht werden, wobei zugleich die Nuance werthvoller und prächtiger wird. Blaue Benzidinbaumwollsalzfarben werden durch Kupferung lichtecht (Benzazurin), bei gelben aber (Chrysamin) wird die schöne Crèmefarbe dadurch getrübt.

Mittels Remontage können nun auch aus Gewebe, Metalloxydsalz und saurem Farbstoff bestehende Lackfärbungen noch einmal überfärbt oder „geschönt“ werden; d. h. die aus Farbstoff und Metallsalz gebildeten Lacke dienen basischen Farbstoffen gegenüber als Beizen, können noch weitere Farbstoffe binden. Z. B. ist der violette Alizarineisenlack noch im Stande, Methylviolett aufzunehmen. Durch nachträgliches Ueberfärben und Nachbeizen werden alle diese Färbungen dunkler und echter, da immer mehr Componenten zu der Verbindung hinzukommen, das Molekül immer grösser wird und die Affinitäten immer abgesättigter werden, ähnlich, wie ja auch eine freie Farbbase weniger gefärbt ist, als ihre Verbindung mit Säure. Auf diese Weise entstehen immer echtere, neutralere und farbenprächtigere Verbindungen.

Wie sich basophile Materie nicht nur mit basischen Farbstoffen und Beizen, sondern auch mit sauren Farbstoffen und Beizen verbindet, ferner basische Beizen nicht nur das Aufsetzen saurer Beizen (Kal. bichromat. — Kupferacetat), sondern auch basischer Beizen (Sublimat — Alaun) vertragen, so verbinden sich basische Farbstoffe nicht nur mit sauren Farbstoffen zu neutralen Salzen, sondern erlauben auch ein „secundäres“ Färben mit schwächeren oder stärkeren basischen Farbstoffen, indem einer gewissermassen als Beize für den anderen gilt. Es dienen also nicht nur, wie eben gezeigt, adjectiv befestigte Farbstoffe als Beizen für andere, sondern auch substantiv befestigte. Dies ist also gerade das Gegentheil von der Entfärbung und Differenzirung basicher Farbstoffe durch saure oder andere basische Farbstoffe, die wir in Capitel III kennen gelernt hatten (siehe S. 159, 160), und ferner muss dieses secundäre Färben unterschieden werden von der blossen zufälligen Summation zweier Farbstoffe auf einem Substrat (s. S. 117, 161, 162), welches sich durch gleichzeitige Aufnahme zweier Farbstoffe, wie bei

der Färbung mit Dahlia etc., im Mischton beider gefärbt hat. Bei der Summation besteht eine Tripelverbindung, bei der die Farbstoffe in keinem directen Connex mit einander stehen; hier ist die Materie das Bindeglied zwischen beiden. Beim secundären Färben sind die Farbstoffe direct mit einander verbunden, und der zuerst angewandte verbindet die Materie mit dem zuletzt angewandten. Solche Beizen für andere Farbstoffe sind in erster Linie die substantiven Baumwollfarben, sowohl die basischen, wie ganz besonders und noch viel mehr die sauren, welche letzteren, soweit sie Carbonfarben sind, sich übrigens facultativ selbst auf Beizen fixiren lassen.

Zu den basischen Baumwollfarben gehören ausser Vesuvin, Safranin, Methylenblau besonders Rhodamin S, Thioflavin T u. A., die also für darauf folgende Farbbasen als Beize dienen könnten. Noch mehr ist das natürlich der Fall bei den sauren Salzfarben, da auf diese Weise zugleich neutrale Farbstoffe gebildet werden. Während für die nur oxyphilen oder basophilen Substrate der Histologie allenfalls auch die Picrinsäure, ein saurer Farbstoff, als Beize für basische Farbstoffe eintreten könnte, kann dies in der Technologie für die chemisch indifferente Baumwolle nur durch die Salzfarben geschehen, die, ähnlich wie Tannin, eine eigenartige Affinität für diese Faserart an den Tag legen. Die substantiven Baumwollfarben, allein angewandt, färben Baumwolle nur seifenecht. Will man sie säureecht färben, so muss man basische Farbstoffe anwenden und sie mit Tannin fixiren. Statt dessen kann man sie auch mit Salzfarben fixiren, wodurch die Färbung lebhafter und prächtiger wird. Das helle mattgelbe Chrysamin wird auf solche Weise mit Fuchsin zusammen rothorange, mit Malachitgrün gelbgrün, mit Methylenblau grün. Wichtig aber und interessant dürfte die Thatsache jedenfalls sein, dass auch natürliche substantive Baumwollfarben, wie Canarin und Cachou de Laval als Beizen für künstliche basische Farbstoffe fungiren können.

In gewissem Sinne als Parallele zu dem eben erwähnten Verhalten der basischen Farbstoffe zu einander, könnte man vielleicht die Thatsache ansehen, dass auch gewisse saure Farbstoffe für gewisse andere saure Farbstoffe eine Art von Beize abgeben.

Zum Beispiel färbt sich das Hämoglobin in Gewebstheilen, die mit Picrinsäure fixirt worden waren, ganz besonders gut und different mit Eosin.

Somit wäre theoretisch sehr gut folgende Sechsfachverbindung möglich:

Materie + Fixativ + Beize + Farbstoff + Farbstoff + Modificationsbeize.

[Da nun auf diese Weise eine durch Chromat gesäuerte Beize nicht nur durch Gerbsäure (wie bei Rawitz) weiter gesäuert, sondern auch durch Eisenalaun (M. Heidenhain) wieder basisch gemacht werden kann, so ist klar, dass die Chromatophilie hier nicht auf physikalischen Dichtungszuständen (Verkleinerung der Poren oder Vergrösserung des Korns), sondern auf essentiellem chemischen Verhalten der zu färbenden Materie beruht, und, wenn ein saurer Farbstoff durch Metallbeize zu einem Kernfarbstoff wird, so geschieht das nicht deshalb, weil durch die Beize seine Löslichkeit herabgedrückt, bezw. der Materie durch stärkere Dichtung grössere Attractionskräfte verliehen werden, sondern dadurch, dass man der Materie basische Gruppen zuführt, die mit dem Farbstoff eine unlösliche Verbindung geben. Ebenso werden auch basische Farbstoffe durch Gerbsäure zu Plasmafarbstoffen. Da die üblichen basischen Farbstoffe an und für sich schwer löslich sind, das dicht gefügte Plasma aber über grosse Attractionskraft verfügt, so kann man hier überhaupt nicht sagen, dass durch die Gerbung die Diffusibilität der basischen Farbstoffe erst auf das Niveau der sauren (die ja stärker diffusibel sind) herabgedrückt werden müsste, oder dass die an und für sich stärkeren Attractionskräfte des Plasma noch mehr erhöht werden müssten, um die basischen Farbstoffe (die ja an und für sich wegen ihres relativ grossen Mol.-Vol. leichter zu retiniren sind als die hellen sauren) leichter wie zuvor zur Ausfällung zu bringen. Eine Quellung aber oder Erhöhung der Löslichkeit und Diffusibilität verursacht die Gerbsäure nicht.

Zum Schluss sei kurz nochmals betont, was wir schon Cap. III erörtert haben, dass der Grad der Echtheit der Beizenfärbung (grösser bei Inversion als ohne dieselbe) keinen allgemeinen, aber immerhin doch einen gewissen beschränkten Schluss auf die Art der Chromatophilie des Gewebes zulässt, ebenso wie

die chemische Echtheit der substantiven Färbung. Mit anderen Worten: Das Beizen ist in erster Linie kein physikalischer, sondern ein chemischer Process. Sein Zweck besteht weniger darin, die Farbstoffe in möglichst schwer lösliche (echte) Verbindungen überzuführen, als besonders, den Substraten die geeigneten chemischen Kräfte zur möglichst festen und vollständigen Bindung und Lösung der von Natur nicht adäquaten und schwer löslichen Farbstoffe, bezw. ihrer färbenden Principien zu verleihen (s. o. über Alizarin, S. 236 ff.). Es handelt sich also nicht sowohl um Herabsetzung der Löslichkeit der Farbstoffe, als um Steigerung der bindenden und lösenden Potenzen und Capacitäten der Substrate (s. a. o. S. 225).

---

§ 5. Histologisches und Technologisches.

Wir sahen, dass

1. die meisten Substrate sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen tingibel sind; häufig sind sie aber je nach den in Betracht kommenden chemischen Affinitätsverhältnissen mit einer der beiden Farbstoffarten besser färbbar; dieses Verhältniss kann graduell so variiren, dass gewisse amphophile Substrate einen bestimmten Farbstoff perhorresciren (die meisten basophilen Substrate das Methylgrün, die oxyphilen Centrosomen das Bordeaux) oder dass schliesslich
2. gewisse Substrate nur mit einer der beiden Farbstoffarten färbbar sind, gegen die andere sich aber immun verhalten (Eosinophile gegenüber basischen Farbstoffen); hierbei werden sie ferner, je nach ihrer physikalischen Dichtigkeit, mit den dunkleren Vertretern der betreffenden Farbstoffklasse besser färbbar sein, wie mit den hellen (oder umgekehrt), bezw. mit den physikalisch adäquaten allein, mit den inadäquaten gar nicht färbbar sein;
3. ein Substrat ist nur mit einem bestimmten Farbstoff besonders gut färbbar, mit allen anderen schlecht oder garnicht (Cuticularsubstanz—Carminblau, Nucleoide—Chinablau).
4. Es kommt Materie vor, die mit basischen und sauren Farbstoffen gleicherweise substantiv unecht, resp. gar nicht färbbar ist (neutrophile Granula, Baumwolle).

Was die Farbstoffe anbetrifft, so kann ein Farbstoff einmal alle tingiblen Substrate färben, dabei allerdings die chemisch und physikalisch adäquaten besser als die nicht adäquaten; es kann ferner ein bestimmtes Substrat nicht färben (Bordeaux-Centrosomen); er kann eine bestimmte Sorte von Substraten nicht färben, wenn sie eine einseitige absolute, seinem Charakter entgegengesetzte Chromatophilie besitzen; er kann schliesslich überhaupt nur ein Substrat gut oder allein färben (Carminblau-Cuticularsubstanz, Methylgrün-Kerne).

Je nach dem Grund, den die Dyschromatophilie hat, wird man sie auf verschiedene Weisen, wo es darauf ankommt, zu beseitigen haben.

Ein zu weitporiges Substrat wird man durch physikalische oder auch chemische Fixative stärker dichten und so die molecularen Attractionskräfte verstärken, bei einem zu dichten die Diffusibilität und Permeabilität durch uneigentliche Beizen (Alkalien, Karbol) erhöhen. Die zur Spaltung des sauren Farbsalzes zu schwache freie Alkalescenz des Gewebes wird man durch Zusatz von Säure zur Farblösung unterstützen, ebenso wird man, falls die freie Säure des Gewebes zur Spaltung des Methylgrün nicht ausreicht, letztere selbst durch Zusatz von Seife oder alkalischen Salzen zur Farblösung vornehmen. Selbst wenn der Farbstoff genügend wirksam ist, und ziemlich intensive und echte Färbbarkeit besteht, so kann selbige noch unterstützt und vermehrt werden durch erhöhte Concentration und Erwärmung der Farblösung, d. h. durch Beschleunigung des Diffusionsstroms und erhöhten osmotischen Druck; oder aber durch Herabsetzung dsr Wasserlöslichkeit der Farbstoffe, resp. Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der Substrate. Ausgesalzene oder alkalische Flüssigkeiten halten basische Farbstoffe und Salzfarben nicht so stark in Lösung, wie blosses Wasser. Es entsteht eine Art Schwebefällung, aus der der Farbstoff leicht auszufällen ist. Die salzhaltige Flotte löst nicht so stark und weniger Farbstoff. Durch Aussalzen also mittels uneigentlicher alkalischer oder neutraler Beizen wird das Lösungsvermögen der Flotte für Farbstoffe herabgesetzt. Der Farbstoff löst sich in gesalzenem Wasser weniger vollständig als in reinem.

Ferner wird die Echtheit der Farbstoffe erhöht durch Car-

boxylirung, und schliesslich ihre Löslichkeit herabgesetzt durch Ueberführung in Lackverbindungen, wozu besonders gerade auch Carbonfarben befähigt sind. Die Lacke sind nicht nur von höchster physikalischer, sondern auch chemischer Echtheit, speciell sehr alkohol- und säurefest, und werden geliefert durch echte Beizen.

Fehlt aber überhaupt oder in genügendem Masse die chemische Affinität zur Bindung oder genügenden Bindung eines Farbstoffs (die ja zugleich wohl auch eine Art Auflösung sein dürfte, s. Cap. V), so wird man die fehlende oder zu schwache Affinität durch echte Beize liefern oder erhöhen, und zwar wird man für saure Farbstoffe basische Beizen, für basische Farbstoffe saure Beizen anwenden.

Jedenfalls ist ersichtlich, dass die Wirkung der Beizen eine ganz verschiedene sein kann und sich nicht in allen Fällen auf dieselbe Formel reduciren lässt.

Es sind nun mit Beizen fixirbar einmal sämmtliche basischen Farbstoffe, zweitens die sauren OH-, COOH-, NOH-Farbstoffe mit Ausnahme derer, die entweder nicht Lacke, sondern nur schwer lösliche Salze, oder neutrale Lacke ohne freie Affinitäten für die Materie liefern.

Es giebt demnach Farbstoffe, 1. die sowohl substantiv wie adjectiv verwendbar sind, doch sind die adjectiven Färbungen echter. Es sind dies die basischen Farbstoffe und die gewöhnlichen, auch substantiv färbenden Phenol- und Carboxylfarben (Aurin, Chromgrün etc.). Ist die Echtheit unverhältnissmässig viel grösser bei adjectiver als bei substantiver Färbung, so dass man sagen kann, dass 2. Farbstoffe nur adjectiv praktisch zu verwerthen sind, wie die Alizarin- und Anthracenfarben. 3. giebt es Farbstoffe, wie die gelben Nitro- und stark wasserlöslichen Sulfofarben, die nur substantiv verwendbar sind, deren Löslichkeit nicht herabgedrückt werden kann, und die sich, der chemischen Natur ihrer specifischen Gruppe entsprechend, gegenüber der Beizung immun verhalten.

Man färbt nun Wolle und Seide substantiv mit allen basischen Farbstoffen, oder in saurem Bade mit nicht zu den Salzfarben gehörenden sauren Farbstoffen, und zwar schwachsaure Wolle besonders gern mit Nitrofarben und Sulfosäuren; stärker saure

Seide mit basischen Farbstoffen oder schwach sauren Phenol- und Carbonfarben; Baumwolle dagegen substantiv mit basischen und sauren Salzfarben in alkalischem Bade. Adjectiv färbt man Seide fast gar nicht, Wolle eigentlich nur noch mit Metallsalzbeize, wenn man sie mit saureu OH- und COOH-Farben tingirt haben will, Baumwolle dagegen in ausgedehntem Masse mit basischen Farbstoffen nach Tannin, mit sauren Beizenfarben nach Metallsalzfixation. Die facultativen Beizenfarben färben also Wolle und Seide substantiv, Baumwolle adjectiv, die obligaten Beizenfarben alle 3 Faserarten adjectiv, die Nitro- und Sulfofarben Wolle und Seide allein und nur substantiv, die Baumwollfarben alle 3 Faserarten substantiv in alkalischem Bade, soweit sie basischer Natur sind färben sie auch nach Tanninfixation, soweit sie saure OH- und COOH-Farben sind, auch nach Metallsalzbeize. Während man also in der Histologie ein oxyphiles Substrat durch saure Beize umstimmt, oder ein basophiles durch basische Beize oxyphil macht, wird in der Technologie mit der chemisch indifferenten Baumwolle keine eigentliche Umprägung vorgenommen, sondern ihr durch die Beize chemischer Charakter überhaupt erst verliehen.

Die Technologie, die nur mit 3 Faserarten rechnet, macht zwischen den verschiedenen einzelnen basischen Beizen, ob Chrom- oder Kupfersalz, keinen principiellen Unterschied; indess hat sich je nach der Natur des anzuwendenden Farbstoffs das eine Salz besser bewährt als das andere (s. u. S. 262). Für basische Farbstoffe wird fast ausschliesslich Gerbsäure angewendet.

Im Uebrigen ist aus den oben genannten Kategorien ein Substrat aus 1 und 4 mit sauren (oder auch basischen) Farbstoffen zugleich sowohl substantiv als auch adjectiv färbbar. Substrate der Kategorie sub 2, die nur mit sauren oder basischen Farbstoffen substantiv färbbar sind, müssen, falls Beizung angewandt werden soll, je nachdem mit basischen resp. sauren Farbstoffen adjectiv behandelt werden. Baumwolle, Substrat der Kategorie sub 3, ist entsprechend sowohl mit sauren als mit basischen Farbstoffen adjectiv färbbar; d. h. Substrate sub 1 sind mit basischen und sauren Farben subjectiv und adjectiv färbbar; Substrate sub 2 je nachdem mit sauren (oder basischen) Farbstoffen substantiv

oder mit basischen (resp. sauren) Farbstoffen per inversionem adjectiv färbbar, Substrate sub 3 nur adjectiv mit basischen und sauren Farbstoffen.

Als allgemeine Eigenschaft der basischen Farbstoffe hatten wir erfahren, dass dieselben, soweit sie Salze von Ammoniumbasen sind (Malachitgrün, Amethyst etc.), mit Chlorzink und Platinchlorid (also basischen Beizen) nicht unlösliche, sondern lösliche Doppelverbindungen liefern; dass sie ferner mit Kalkverbindungen und Salzen Niederschläge geben, durch Alkalien gespalten, durch überschüssige Säuren in unbeständige, leicht wieder zersetzliche (mehrsäurige) neutrale Salze verwandelt werden. Mit sauren Farbstoffen, Farbsäuren, namentlich Picrinsäure, liefern sie schwer lösliche neutrale Farbstoffe.

Eigentliche Lacke aber bilden die basischen Farbstoffe wohl nur mit der Gallusgerbsäure und deren verwandten Verbindungen, doch sind auch Türkischrothöl und andere saure Fixative wie Oxyölsäure im Gebrauch. In der Technik werden die basischen Farbstoffe auf Baumwolle ausser durch Tannin auch durch Brechweinstein fixirt, ein Verfahren, das Rawitz auch in die Histologie einzuführen versucht hat. Der Brechweinstein bildet mit der Gerbsäure eine unlösliche Verbindung (gerbsaures Antimonoxyd), welche basische Farbstoffe mit grosser Leichtigkeit aufnimmt. Die so entstandenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Tannin allein erhältlichen (s. S. 110. Chrysoidin und Vesuvin haben schon per se eo ipso eine gewisse geringe Affinität für Baumwolle, S. 91 u. 97) durch grössere Seifenechtheit aus. Ausserdem löst sich die gerbsaure Farbbase leicht in überschüssigem Tannin wieder auf, was die gerbsaure Antimonoxydfarbbase nicht so in dem Maasse thut. Statt des weinsauren Antimonoxydkali kann man noch oxalsaures Antimonoxydkali nehmen, und statt des Antimonsalzes überhaupt auch Eisenvitriol oder Zinnbeize. Das vom Gewebe aufgenommene Tannin wird durch ein darauffolgendes Bad von Brechweinstein, Eisenoxyd oder Thonerdesalz inniger und in grösserer Menge auf ihm befestigt.

Die in Wasser unlöslichen Tannate sind in verdünnter Essigsäure löslich. In der Technik werden die Farbstoffe gleichzeitig mit Tannin und Essigsäure aufgedruckt. Der in Essigsäure gelöste Tanninlack durchdringt die Faser. Wird die Essigsäure

nun durch Dämpfen verjagt, so bleibt der Lack in unlöslicher Form zurück. Deshalb verwendet man in der Technik auch eine Lösung von wasserunlöslichem basischen Spritindulin in Acetin (Acetin = Glycerinacetat) unter dem Namen Acetinblau als basischen Tanninfarbstoff für Baumwolle (s. Spec. Theil unter Acetinblau).

Damit die Tanninfarben zu adjectiven Baumwollfarben werden können, muss Vorbedingung sein, dass die Gerbsäure ihrerseits zur Vermittelung chemische Affinität zur Baumwolle besitzt, so dass gerbsaure Baumwolle nunmehr mit basischen Farbstoffen tingibel wird, was ungesäuerte Baumwolle vorher mangels freier saurer Gruppen nicht war. Ebenso sind oxyphile histologische Substrate nach Gerbung, d. h. Fixation mit Gerbsäure, mit basischen Farbstoffen chemisch echt tingibel.

Die Gerbsäure verhält sich also ihrerseits wie die substantiven Baumwollsalzfarben. Da Baumwolle keine freien chemischen Gruppen besitzt, also gleichsam neutral ist, werden wir annehmen müssen, dass aus diesen Baumwollfarben nicht wie sonst bloss das färbende Princip, sondern das ganze unzersetzte Farbsalz aufgenommen wird. Indessen ist damit nicht gesagt, dass es sich um physikalische Bindung handelt. Auch Alaunhämatoxylin wird ja als solches in toto aufgenommen und doch chemisch gebunden. Dazu kommt, dass die Färbung mit sauren Baumwollfarben nicht wie sonst bei Färbung alkalischer oxyphiler Materie im sauren, sondern im neutralen oder alkalischen Bade vollzogen wird. Da dasselbe in gleicher Weise bei basischen wie bei sauren Baumwollfarben geschieht, könnte es scheinen, als ob das Bad mehr auf die Baumwolle als auf den Farbstoff wirkte. Während Behandlung der Materie mit Alkali die Dissociation für saure Farbstoffe und die Diffusibilität erhöht, erschwert Alkalizusatz zur Farblösung die Dissociation und Löslichkeit saurer Farbstoffe, während es dieselbe basisch[illegible] Farbstoffe erhöht. Soweit die Baumwollsalzfarben also basisch[illegible] Charakters sind, wird ihre Färbung durch Alkalizusatz in le[illegible] durchsichtiger Weise verstärkt, soweit sie sauer sind, [illegible] ihre physikalischen Eigenschaften vielleicht auf das Nive- scher herabgedrückt, so dass sie auch in weitporigen

leicht zurückgehalten und ausgefällt würden. Indessen wird die Gerbsäure als solche, also als freie Säure von der Baumwolle aufgenommen, und die Salzfarben färben auch andere Substrate wie Baumwolle im alkalischen Bade und werden wahrscheinlich auch von diesen anderen Substraten als Farbsalze gebunden. Die Gerbsäure, die als solche angeawandt wird, wird wohl auch von der Baumwolle chemisch gebunden, da dieselbe doch wohl basische Beizen spaltet und bloss das beizende Princip, das Metalloxyd, retinirt. Wahrscheinlich wirkt also das alkalische Bad doch eher auf die Farbstoffe, als auf die Faser, und zwar wohl mehr auf die specifische Natur der Salzfarben als solcher, als auf ihren chemischen Charakter. In derselben Weise wie das Tannin liefern nun die Salzfarben, die basischen auch, noch mehr aber die sauren und besonders die Sulfofarben mit gewöhnlichen basischen Farbstoffen eine Art Lacke, wobei die sauren Salzfarben mit den basischen Farbstoffen neutrale, schwer lösliche Salze bilden. Auf der Baumwollfaser dienen sie demnach, wie Gerbsäure, als Beize für basische Farbstoffe und ermöglichen so echte Färbungen. Salzfarben färben im Allgemeinen histologische Substrate nicht sehr echt, was wohl an der Art ihrer Bindung liegt. Saure Salzfarben als Differenzirungsmittel (s. S. 160) angewandt, könnten unter Umständen zur nachträglichen Fixation beitragen, statt entfärbend zu wirken.

Aus dem eigenartigen Verhalten der Salzfarben lässt es sich wohl begreifen, warum die basischen derselben, zumal die hellen, sich histologisch als plasmophil erweisen. Sie müssen eine sehr schwach basische Tendenz haben, da sich oxyphiles (basisches) Plasma mit ihnen tingirt, und sie mit gewöhnlichen basischen Farbstoffen chemische Verbindungen eingehen, resp. der Baumwolle, wie Gerbsäure, Basophilie, d. h. sauren Charakter verleihen.

Auch in der Histologie besteht hinsichtlich der basischen Beizen ein principieller Unterschied zwischen den einzelnen Metalloxyden nicht. Wo Basicität (Oxyphilie) zu verleihen oder zu steigern ist, werden eben die basischen Metallbeizen angewandt. Da aber die tingiblen Substrate der Histologie äusserst mannigfaltig sind, so haben sich doch in der praktischen

Empirie gewisse Unterschiede geltend gemacht, die hier somit wohl weniger in der Natur der Farbstoffe, als der der betreffenden Substrate (s. u. S. 273 u. 280) begründet sein dürften. Da es nämlich für die Güte der adjectiven Färbung nicht ganz gleichgültig zu sein scheint, ob man ein bestimmtes Substrat etwa mit Zink-, Eisen-, Kupfersalz oder gar mit Chrom behandelt, so dürfte der Unterschied des Erfolges in der verschiedenen Stellung zu suchen sein, die die verschiedenen Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe[1]) der Elemente einnehmen, und die Güte der Färbung, d. i. die Haltbarkeit des Lackes um so besser sein, je conträrer Substrat und Beize sich verhalten. Z. B. lassen sich wohl basophile Kerne, nicht aber Mastzellenkörner mit Alaunhämatoxilin tingiren. Als saure Beizen werden in der Histologie im Gegensatz zur Technologie besonders die Metallsäuren, zumal Chromsäure und die Chromate, ferner aber das Metalloid Jod angewandt. Dasselbe verleiht aber dem betreffenden Gewebe nur eine starke Affinität und echte Färbung bei Anwendung von basischen Pararosanilinfarbstoffen und Victoriablau, nicht aber bei einfachen Homorosanilinen. Auf der Beizung mit Jod beruht einerseits die Gram'sche Färbung, andererseits die Weigert'sche Fibrinfärbung. Ebenso wie basische Farbstoffe bilden bekanntlich auch die Alkaloide sowohl mit Gerbsäure wie mit Jod unlösliche Verbindungen.

1) Anm.: Die für die Histologie wichtigsten Elemente der elektrochemischen Spannungsreihe sind folgende:

+	Aluminium	Kupfer	Silicium	Jod
H	Uran	Silber	Antimon	Brom
Caesium	Mangan	Quecksilber	C	Chlor
Kalium	Zink	Palladium	Bor	Fluor
Rubidium	Eisen	Platin	Wolfram	N
Natrium	Nickel	Gold	Molybdän	Selen
Lithium	Kobalt		Vanadium	Schwefel
Baryum	Blei		Chrom	O
Strontium	Zinn		Arsen	—
Calcium	Wismut		Phosphor	

Hierbei sei erwähnt, dass manche Hydroxyde sich gegen Säuren wie Bas[illegible] gegen Basen wie Säuren verhalten (Zink, Aluminium). Andere bilden [illegible] O und H nur Säuren (Molybdän, Titan), andere aber nur Basen (E[illegible] Chrom, Antimon, Zinn).

Weigert färbt oxyphile elastische Fasern mit dem basischen Fuchsin, nachdem er sie vorher mit Resorcin gebeizt hat, Löffler die oxyphilen Geisseln der Bacillen mit basischem Fuchsin, nachdem sie vorher mit gerbsaurem Eisen behandelt waren.

In der praktischen histologischen Technik scheint es sich im Grossen und Ganzen aber so zu verhalten, dass basische Farbstoffe auf oxyphilem Gewebe ausser durch Chromsäure und Chromate durch Tannin und Brechweinstein (Rawitz), auf basophilem Gewebe durch Jod (Gram) fixirt werden (s. aber u. S. 279 Spina, Nicolli), dass ferner saure Farbstoffe auf basophilem Gewebe durch Alaun, auf oxyphilem Gewebe aber durch die Salze der Schwermetalle fixirt werden. Der Umstand, dass nicht alle gebeizten Gewebstheile insgesammt ohne Ausnahme nach der Färbung gleichmässig echt gefärbt sind, spricht ebenfalls dagegen, dass die Beize nur mechanisch wie ein Bindemittel wirkt; dann nämlich müsste ihr Lack auf allen Gewebstheilen gleichmässig fest haften. Je nach der Affinität der verschiedenen Gewebstheile zur Beize aber sind die Verbindungen dieser mit dem Gewebe mehr oder weniger resistent gegen Alkohol, Säure oder Ueberschuss der Beize, und je nach der verschieden starken Affinität der verschiedenen Gewebstheile zur Beize haben auch die aus der Beizung resultirenden chemischen Verbindungen, welche die gebeizten Gewebstheile repräsentiren, verschieden starke Affinität zu dem nunmehr in Anwendung gelangenden Farbstoff. Es müssen also für die Beizung des Gewebes sowohl wie für die Färbung des gebeizten Gewebes dieselben Gesetze gelten, wie wir sie für die directe einfache Färbung des ungebeizten natürlichen Gewebes im vorigen Capitel kennen gelernt haben; sonst wäre es nicht zu verstehen, dass auch hierbei eine Election stattfindet, dass also z. B. nur bestimmte Bacillen nach Gram färbbar sind, d. h. nach Jodbehandlung und Färbung mit Pararosanilinen einer darauffolgenden physikalischen oder, selbst chemischen Entfärbung widerstehen; oder dass von den oxyphilen Substanzen nur die Centrosomen und Spindeln mit den Schwermetallen innige und echte Verbindungen eingehen, die ihrerseits wiederum zu dem Hämatoxylin so grosse Affinität zeigen, dass sie durch dasselbe echter als die anderen, doch ebenfalls gebeizten und ge-

färbten oxyphilen Bestandtheile tingirt erscheinen. Da also ein aus verschiedenen Theilen zusammengesetztes Gewebe mit einer Beize behandelt und einem Farbstoff tingirt, verschieden echte Färbungen ergiebt, so muss der Grund dazu in der verschiedenen histochemischen Valenz der einzelnen Theile beruhen. Es giebt also weder eine Universalbeize für alle Gewebsarten oder alle Farbstoffe, ebensowenig wie einen Universalfarbstoff für alle Beizen, oder einen Universalfarbstoff, der alle Gewebe gleichmässig gut und echt färbt.

Jede histologische Anwendung von Beizungen muss demnach auf Grund der oben entwickelten Thatsachen regressive, differenzirende Färbungsmethoden anwenden, d. h. nachfolgende Entfärbungsmanipulationen. Es ist nun zur Anwendung des Beizverfahrens nothwendig, erstens, dass die betreffenden anzuwendenden Farbstoffe durch Beizen fixirbar sind, d. h. mit diesen unlösliche Lacke bilden, chemische Verwandtschaft zu denselben zeigen, andererseits, dass die der Färbung zugänglich zu machenden Gewebstheile, welche allein von Natur zum Farbstoff keine präformirte Affinität zeigen, ihrerseits zu dem Beizmittel eine chemische Verwandtschaft aufweisen. Durch die Beizung erlangen nun die Gewebe nicht nur ganz hervorragend waschechte, sondern sogar säurefeste Färbung, woraus hervorgeht, dass es hier nicht so die Natur des Farbstoffes, seine physikalische Tinctorialkraft, sondern die Natur der gebeizten Materie, der Beize sein muss, der in erster Linie die chemisch echte Färbung zu verdanken ist. Die Theile, die vor der Beizung die geringste Affinität zum Farbstoff aufweisen, sind nach der Beizung meist echter färbbar als jene, die schon vor der Beizung die grössere Affinität zum Farbstoff bewiesen. Nach der Färbung differenzirt man nun das nach der Beizung anscheinend gleichmässig und diffus gefärbte Gewebe entweder in angesäuertem Alkohol oder auch in einem Ueberschuss des Beizmittels selber, worauf dann nur das Gewebe echt gefärbt übrig bleibt, welches die grösste Verwandtschaft zu dem gebildeten Lack hatte. Alles übrige, welches die geringere Verwandtschaft hatte, wird entfärbt. Hier ist also die natürliche Affinität des Gewebes zum Farbstoff durch die vermittelnde Beize paralysirt worden.

Anhangsweise seien noch einige Specialitäten zusammengestellt, die sich in der Technologie als praktisch für bestimmte

Farbstoffe erwiesen haben. Vielleicht, dass manches hiervon auch in der Histologie verwendbar sein könnte.

1. Für die Alizarinfärberei wird Wolle mit Alaun oder Thonerdesulfat mit Weinstein gekocht, Seide wird kalt mit Alaun gebeizt. Für Violett benutzt man Eisenoxydalaun und Weinstein, für Braun Kalium bichromat. und Schwefelsäure oder Weinstein; für Roth wird der Alizarinlösung essigsaurer Kalk zugesetzt, für Orange der Thonerdebeize noch Zinnchlorür zugefügt. Baumwolle beizt man mit Acetaten von Thonerde, Eisen und Chrom. Um die Chrombeize besser zu fixiren, benutzt man ein basisches Chrombad und ein darauffolgendes Bad von Sodalösung, oder man tränkt die Faser mit einer Lösung von Chromoxyd in Natronlauge, wobei sich dann an der Luft unter Bildung von kohlensaurem Natron das Chromoxyd ausscheidet und auf der Faser niederschlägt. Hat man in essigsaurem Eisenoxydul gebeizt, so verwandelt sich an der Luft das Oxydulsalz in das Oxydsalz. Dieses verliert einen Theil seiner Säure und bildet ein unlösliches basisches Salz. Zieht man das gebeizte Gewebe durch ein Bad von Kuhkoth, Kreide und kieselsaurem, phosphorsaurem, arsensaurem Alkali, so werden auch diejenigen Theile des Salzes auf der Faser befestigt, welche das Aussetzen an die Luft nicht unlöslich gemacht hatte.

2. Für Hämatoxylin beizt man Wolle mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Blauholz allein giebt Blauschwarz, mit Gelbholz zusammen Grünschwarz. Das sogenannte Eisenschwarz wird auf einer Beize von Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun und Weinstein erzeugt. Blau wird auf Beize von Thonerdesulfat und Weinstein erzeugt. Baumwolle wird zum Schwarzfärben mit Gerbsäure getränkt, in essigsaures Eisenoxydul gelegt und dann durch ein Kalk- oder Kreidebad genommen. Nachheriges Passiren durch Kal. bichrom. macht die Färbung haltbarer und dunkler. Seide wird in concentrirte basische Ferrisulfatlösung gebracht, dann in Seifenlösung, alsdann in eine concentrirte Katechulösung + Zinnchlorür und schliesslich wird sie noch mit Thonerdesulfat behandelt. Gewöhnlich giebt man der mit Eisen gebeizten Seide zunächst einen Grund von Berliner Blau durch Passiren eines angesäuerten Bades von Ferrocyankalium.

3. Für Carmin beizt man Wolle mit Thonerdesulfat und

Weinstein, für Scharlach benutzt man ein Bad aus Zinnchlorür, Oxalsäure und Salzsäure.

---

§ 6. Zur Hämatoxylin- und Carmin-färbung.

Wir haben gelegentlich unserer Erörterungen einen gewissen Parallelismus in Wirkungs- und Anwendungsweise zwischen uneigentlichen und echten Beizen feststellen können. Wir sahen, dass man beide einmal zur Vorbehandlung der Substrate verwenden kann, dann aber sie zugleich mit dem Farbstoff, oder aber auch nach der Färbung appliciren kann, und dass, je nachdem, der Erfolg ein verschiedener ist.

Alkalien, dem betreffenden Substrat zugefügt, erhöhen die Alkalescenz, die Dissociationsfähigkeit für saure Farbstoffe, sowie durch Quellung die Diffusibilität des Gewebes; den Salzfarben zugefügt, drücken sie das Lösungsvermögen der Flotte herab, erhöhen also die Löslichkeit der Farbstoffe im Gewebe, d. h. die Aufnahmefähigkeit des Gewebes; nach der Färbung angewandt, differenziren und entfärben sie. Ebenso steigern nun echte basische Beizen die Färbung mit sauren Beizenfarben, wenn sie vorher der Materie, oder, wie der Alaun, der Carminlösung selbst hinzugefügt werden. Nach der adjectiven Färbung angewandt, bewirken sie regressive Entfärbung durch Auflösung des Lackes, nach der substantiven Färbung, nachträgliche Beizung. Sie verleihen dem Gewebe die zur Farbstoffbindung nöthige Basicität und drücken zum Theil die Löslichkeit der Farbstoffe durch Bildung schwer löslicher Verbindungen herab.

Durch Beizen gelingt es also, entweder eine von Natur präformirte aber geringe Affinität quantitativ zu erhöhen, oder qualitativ künstlich eine neue Affinität überhaupt erst zu schaffen. Dieses gilt sowohl für basische wie für saure Farbstoffe und in der Histologie ebenso wie in der Technologie. Es färben, wie wir sahen, basische und saure Farbstoffe chemisch indifferente Baumwolle nur mit Beize, die ihr je nachdem entweder saure oder basische Gruppen zuzuertheilen hat. Ebenso färben in quantitativer Hinsicht basische und saure Farbstoffe die animalen amphophilen Fasern adjectiv echter als substantiv und zwar basische Farbstoffe besonders Wolle, saure Farbstoffe Seide. Erstere ist nämlich nur relativ schwach sauer (basophil) und

letztere hat ebenso umgekehrt nur sehr schwache basische Eigenschaften, so dass ihre direkten substantiven Verbindungen mit sauren Farbstoffen schon durch Wasser zersetzt und ausgelaugt werden, man also besser thut, die sauren Farbstoffe indirect auf ihr zu fixiren.

Wie saure Farbstoffe substantiv sowohl Wolle wie Seide, wenn auch erstere besser, färben, so färben sie auch in der Histologie diffus Kern wie Protoplasma, nur haben sie zu letzterem, welches sich, wie Färbungen mit neutralen Gemischen zeigen, oxyphil verhält, die grössere natürliche und eigentliche chemische Affinität. Will man nun die amphophil-basophilen Kerne auch mit sauren Farbstoffen echt und zwar chemisch echt, säureecht, färben, so muss man Beizen anwenden und ihnen Oxyphilie verleihen, bezw. ihre zu geringe Oxyphilie steigern. Hämatoxylin ist ein saurer Oxyfarbstoff. Um basophile Kerngerüste mit saurem Hämatoxylin zu färben, muss dem Hämatoxylin selbst ein alkalisches Beizmittel, wie Alaun, zugefügt werden, so dass man dann gleichsam wie mit einer uneigentlichen Beize substantiv färben kann, oder man muss die Kerne mit Beize vorbehandeln.

Das Aluminium steht, wie Calcium und die anderen Erdmetalle, in der Spannungsreihe den stark elektropositiven Leichtmetallen schon sehr nahe, und wird durch die ihm andererseits nahestehenden Zink-, Eisen- und Bleimetalle mit den schwächer elektropositiven Schwermetallen, wie Kupfer, Quecksilber und dem schon stark elektronegativen Chrom verbunden. Obwohl nun der Alaun mit Hämatoxylin ebenso wie etwa kohlensaures Lithion eine leicht lösliche Verbindung giebt, obwohl er die rothbräunliche wässrige Lösung des Hämatoxylin dabei sogar ebenso wie das Lithionsalz alkalisch beeinflusst und bläut, ist seine Wirkungsweise doch eine ganz andere.

Wir sahen, dass Alkalien mit Farbsäuren zu sauren Farbsalzen nur in substantiven und einigen facultativ adjectiven Farbstoffen verbunden sind, und dass hier sowohl bei der substantiven wie bei der adjectiven Färbung eine Dissociation stattfindet, d. h. von dem natürlich oder künstlich oxyphilen (basischen) Gewebe nur die freie Farbsäure aufgenommen wird. Das Alkali diente lediglich

Weinstein, für Scharlach benutzt man ein Bad aus Zinnchlorür, Oxalsäure und Salzsäure.

---

§ 6. Zur Hämatoxylin- und Carminfärbung.

Wir haben gelegentlich unserer Erörterungen einen gewissen Parallelismus in Wirkungs- und Anwendungsweise zwischen uneigentlichen und echten Beizen feststellen können. Wir sahen, dass man beide einmal zur Vorbehandlung der Substrate verwenden kann, dann aber sie zugleich mit dem Farbstoff, oder aber auch nach der Färbung appliciren kann, und dass, je nachdem, der Erfolg ein verschiedener ist.

Alkalien, dem betreffenden Substrat zugefügt, erhöhen die Alkalescenz, die Dissociationsfähigkeit für saure Farbstoffe, sowie durch Quellung die Diffusibilität des Gewebes; den Salzfarben zugefügt, drücken sie das Lösungsvermögen der Flotte herab, erhöhen also die Löslichkeit der Farbstoffe im Gewebe, d. h. die Aufnahmefähigkeit des Gewebes; nach der Färbung angewandt, differenziren und entfärben sie. Ebenso steigern nun echte basische Beizen die Färbung mit sauren Beizenfarben, wenn sie vorher der Materie, oder, wie der Alaun, der Carminlösung selbst hinzugefügt werden. Nach der adjectiven Färbung angewandt, bewirken sie regressive Entfärbung durch Auflösung des Lackes, nach der substantiven Färbung, nachträgliche Beizung. Sie verleihen dem Gewebe die zur Farbstoffbindung nöthige Basicität und drücken zum Theil die Löslichkeit der Farbstoffe durch Bildung schwer löslicher Verbindungen herab.

Durch Beizen gelingt es also, entweder eine von Natur präformirte aber geringe Affinität quantitativ zu erhöhen, oder qualitativ künstlich eine neue Affinität überhaupt erst zu schaffen. Dieses gilt sowohl für basische wie für saure Farbstoffe und in der Histologie ebenso wie in der Technologie. Es färben, wie wir sahen, basische und saure Farbstoffe chemisch indifferente Baumwolle nur mit Beize, die ihr je nachdem entweder saure oder basische Gruppen zuzuertheilen hat. Ebenso färben in quantitativer Hinsicht basische und saure Farbstoffe die animalen amphophilen Fasern adjectiv echter als substantiv und zwar basische Farbstoffe besonders Wolle, saure Farbstoffe Seide. Erstere ist nämlich nur relativ schwach sauer (basophil) und

letztere hat ebenso umgekehrt nur sehr schwache basische Eigenschaften, so dass ihre direkten substantiven Verbindungen mit sauren Farbstoffen schon durch Wasser zersetzt und ausgelaugt werden, man also besser thut, die sauren Farbstoffe indirect auf ihr zu fixiren.

Wie saure Farbstoffe substantiv sowohl Wolle wie Seide, wenn auch erstere besser, färben, so färben sie auch in der Histologie diffus Kern wie Protoplasma, nur haben sie zu letzterem, welches sich, wie Färbungen mit neutralen Gemischen zeigen, oxyphil verhält, die grössere natürliche und eigentliche chemische Affinität. Will man nun die amphophil-basophilen Kerne auch mit sauren Farbstoffen echt und zwar chemisch echt, säureecht, färben, so muss man Beizen anwenden und ihnen Oxyphilie verleihen, bezw. ihre zu geringe Oxyphilie steigern. Hämatoxylin ist ein saurer Oxyfarbstoff. Um basophile Kerngerüste mit saurem Hämatoxylin zu färben, muss dem Hämatoxylin selbst ein alkalisches Beizmittel, wie Alaun, zugefügt werden, so dass man dann gleichsam wie mit einer uneigentlichen Beize substantiv färben kann, oder man muss die Kerne mit Beize vorbehandeln.

Das Aluminium steht, wie Calcium und die anderen Erdmetalle, in der Spannungsreihe den stark elektropositiven Leichtmetallen schon sehr nahe, und wird durch die ihm andererseits nahestehenden Zink-, Eisen- und Bleimetalle mit den schwächer elektropositiven Schwermetallen, wie Kupfer, Quecksilber und dem schon stark elektronegativen Chrom verbunden. Obwohl nun der Alaun mit Hämatoxylin ebenso wie etwa kohlensaures Lithion eine leicht lösliche Verbindung giebt, obwohl er die rothbräunliche wässrige Lösung des Hämatoxylin dabei sogar ebenso wie das Lithionsalz alkalisch beeinflusst und bläut, ist seine Wirkungsweise doch eine ganz andere.

Wir sahen, dass Alkalien mit Farbsäuren zu sauren Farbsalzen nur in substantiven und einigen facultativ adjectiven Farbstoffen verbunden sind, und dass hier sowohl bei der substantiven wie bei der adjectiven Färbung eine Dissociation stattfindet, d. h. von dem natürlich oder künstlich oxyphilen (basischen) Gewebe nur die freie Farbsäure aufgenommen wird. Das Alkali diente lediglich

zur Erhöhung der physikalischen Löslichkeit des Farbstoffs. Als uneigentliches Beizmittel wirkt es dabei vielleicht unmerklich mit, indem es, in Freiheit gesetzt, das Gewebe etwas zum Quellen bringt und so die physikalische Diffusibilität erhöht. Würde man es für saure Farbstoffe als uneigentliches Beizmittel absichtlich verwenden wollen, so würde man das Gewebe damit zu behandeln haben, in der Absicht, ihm chemisch erhöhte Alkalescenz zur Dissociation des Farbsalzes zu verleihen; im Allgemeinen aber verwendet man Alkalien als uneigentliche Beizen mit bewusster Absicht nur bei basischen Farbstoffen, indem man sie diesen zusetzt.

Färbt man nun stark basophiles Gewebe mit sauren Farbstoffen, und findet (wie z. B. bei Mastzellenkörnern) keine Farbstoffaufnahme statt, so kann man annehmen, dass entweder völlige Abstossung des Farbstoffs stattgefunden hat, oder aber eine Zersetzung, wobei nur die basische Componente, also das freie Alkali, von dem basophilen Gewebe gebunden wurde.

Die obligaten Beizenfarben, sowohl die künstlichen der Alizarine, wie die natürlichen der Farbhölzer, werden nun im Gegensatz zu den facultativen, als freie Farbsäuren angewandt, nicht als Salze in Verbindung mit Alkali. Substantiv färben sie oxyphiles Gewebe nur äusserst schwach und diffus. Sie besitzen zwar eine äusserst geringe Wasserlöslichkeit, und können aus diesem Grunde vielleicht nicht genügend färben, aber ebensowenig färben sie ausreichend, wenn man sie in Alkalien zu leicht löslichen gefärbten Salzen auflöst (s. S. 10). Das Lithionhämatoxylinat verhält sich zum freien Hämatoxylin etwa wie Uranin zu Fluoresceïn. Es tritt dann, wie stets bei der Färbung, Zersetzung des gefärbten Salzes ein, wobei nur die freie Farbsäure aufgenommen wird: die natürliche Basicität des oxyphilen Gewebes ist aber zu schwach für den stark sauren obligaten und schwer löslichen Beizenfarbstoff, kann sich mit ihm nicht wieder verbinden, kann ihn nicht zu einer gefärbten Verbindung lösen. Es entsteht nur physikalische Färbung in dem gelblich-bräunlichen Ton der wässrigen Lösung.

Man wendet die obligaten Beizenfarben also adjectiv an, indem man die Basicität des oxyphilen Gewebes auf eine zur Bindung und Lösung der starken Farbsäure genügende Höhe

bringt, oder noch besser, indem man per inversionem basophilem (saurem) Gewebe Basicität (Oxyphilie) verleiht.

Ueber das Wesen der Inversion haben wir uns in Cap. II ja schon hinreichend unterrichtet.

Solche Inversion ist z. B. die Rawitz'sche Färbung der Protoplasmen und oxyphilen Spindeln mit basischen Farbstoffen, desgleichen die Färbung der oxyphilen elastischen Fasern nach Weigert, ferner der oxyphilen Neurogliasubstanz und des Fibrins nach Weigert mit basischen Farbstoffen, ausserdem die Weigert'sche Mitosenfärbung, sowie die gewöhnlichste Kernfärbung mit Alaunhämatoxylin und Alauncarmin.

Bildet der Alaun auch mit dem Hämatoxylin eine lösliche Verbindung wie ein Alkali, so wirkt er doch nicht wie dieses, sondern wie eine echte Beize. Es tritt nämlich bei der Färbung nicht Zersetzung dieser Verbindung ein, sondern selbige wird in toto aufgenommen, indem die basophilen Kerne die basische Thonerde binden, an welcher andererseits mit ihrem Molekül verbunden, als Appendix das Hämatoxylinmolekül hängt.

Es verhält sich also das Molekül des lackartigen Alaunhämatoxylins ungefähr so wie ein Toxin oder Hämolysin; dem Zwischenkörper oder Immunkörper entspricht hier die Alaunbeize, dem Alexin oder Complement der Hämatoxylinfarbstoff.

Will man nun oxyphilem Gewebe eine erhöhte Basicität für Hämatoxylin verleihen, will man es also nur noch echter mit diesem sauren Farbstoff färben, als es schon unter natürlichen Verhältnissen möglich ist, wo oxyphiles Gewebe von sauren Farbstoffen doch immer noch echter als von basischen gefärbt wird, so tritt natürlich Inversion nicht ein. In diese Rubrik gehört auch die Färbung der Bacillen, Mitosen und pyknotischen Kerne nach Gram, die Färbung der Markscheiden nach Weigert, der Centrosomen und Sphären nach M. Heidenhain.

Wie wir sahen, färben die sauren Farbstoffe sammt und sonders ziemlich alles gleichmässig und daher diffus, unbekümmert um die morphologische Verschiedenwerthigkeit. Will man nun speciell die eine oder andere oxyphile Substanz isolirt ohne die übrigen zur Darstellung gelangen lassen, so muss

können (S. 212); von den Mastzellenkörnern wissen wir, dass sie (S. 202) absolut basophil sind, grössere Chromatophilie für basische Farbstoffe als die Kerne besitzen, und sich den Lymphocytenleibern gegenüber erythrophil verhalten. Die Lymphocytenleiber ihrerseits sind, wie die Kerngerüste, amphophil-basophil, haben aber (S. 154) grössere Basophilie als die Kerne.

Wie ist nun das verschiedene Verhalten dieser drei Substrate gegenüber dem Alaunhämatoxylin zu erklären?

Auf die Unterschiede im Wesen der Farbstoffdissociation und Farbstoffbindung haben wir des Oefteren schon gelegentlich hingewiesen (S. 209) und die Wirkung der uneigentlichen Beizen auf erstere, die der echten auf letztere bezogen. Wir nahmen an, dass z. B. gegenüber sauren Farbstoffen für erstere eine gewisse freie Alkalescenz des Gewebes noth thut, während für letztere die Basicität in den haptophoren Gruppen der oxyphilen Moleküle begründet sei. Dass diese Alkalescenz keineswegs stets mit der Basicität parallel laufen müsse, haben wir in Cap. II (S. 89) erörtert. Hier haben wir gezeigt, dass basophile (saure) Lymphocytenleiber, wie die Färbung mit dem sehr empfindlichen Jodeosin (Erythrosin) beweist, alkalisch reagiren; auch die basophilen Kerngerüste verhalten sich dem metachromatischen Ribesin, Myrtillin, Hämatoxylin und Methylgrün gegenüber wie ein schwaches Alkali, dem Neutralroth gegenüber verhalten sie sich sogar bloss neutral. Die basophilen Mastzellenkörner vollends sind so stark alkalisch, dass sie schon Methylviolett metachromatisch beeinflussen können (S. 158), wozu immerhin eine ziemlich starke Alkalescenz gehört. Wir hätten also folgende Skala: am stärksten alkalisch sind die Mastzellenkörnungen, schwächer die Lymphocytenleiber, am schwächsten oder eigentlich schon gar nicht mehr alkalisch (wohl i Folge ihres Gehaltes von Nucleïnsäure) dagegen das Basichr matin der Kerne. Es dürfte nun nicht unmöglich sein, da hiermit das verschiedene Verhalten dieser drei Substrate de Alaunhämatoxylin gegenüber im Zusammenhang steht. E wähnt sei noch, dass bei der starken Alkalescenz der Ma zellenkörner die dem basischen Farbstoff zugesetzte Essigsä vielleicht nicht nur differenzirend, sondern auch verstärk als nachträgliche Beize wirkt, indem sie das Gewebe zur S

tung des basischen Farbsalzes säuert. Trotzdem paralysirt sie die Alkalescenz nicht, wie die Metachromasie auch bei gesäuerter Farblösung zeigt.

Sonst wäre vom Hämatoxylin noch Folgendes zu sagen: Hämotoxylin ist für sich ein saurer Farbstoff, der das Gewebe, sowohl das basophile wie das oxyphile, diffus aber sehr unecht färbt. Durch Zufügung von Alaun wird das Hämatoxylin durch Inversion zur Kernfarbe. Diejenigen Hämatoxylinlösungen nun, die relativ viel saures Hämatoxylin und wenig Alaun enthalten, wie das Delafield'sche, wirken ausser als Kernfarben doch noch auch als Plasmafarben, also ähnlich diffus wie saure Farbstoffe überhaupt, oder richtiger, wie die meisten basischen Farbstoffe, die zwar vornehmlich Kerne, daneben aber auch mehr minder plasmatische Substanzen färben (Malachitgrün, Vesuvin, Anilinblau). Schon durch einen relativ geringen Zusatz von Alaunbeize ist also der völlig diffuse und unechte Farbstoff in erster Linie Kernfarbstoff geworden. Wie bei allen Kernfärbemitteln wird seine Färbung (auch die plasmatische) durch Zufügung von Alkali, etwa Lithium carbonicum, verstärkt. Ist in den Lösungen aber relativ mehr Beize als Farbstoff, also Alaun im Ueberschuss enthalten, so bleibt die Färbung auf die Kerne beschränkt. Hier wirkt der Farbstoff nur als reiner Kernfarbstoff, etwa wie Methylgrün; der zwischen Cytoplasma und Alaunhämatoxylin sich bildende unechte Lack wird, da jetzt die natürliche Affinität invertirt ist, das Cytoplasma also nicht mehr oxyphil resp. der Farbstoff nicht mehr sauer ist, im Alaun sehr leicht wieder aufgelöst, zumal wenn ausserdem noch ein Entfärbungsmittel, wie Essigsäure, beigefügt ist (Ehrlich'sches Hämatoxylin).

Im Princip, sahen wir, war zwischen den Thonerdehämatoxylinen und dem Eisen- und Chromhämatoxylin kein Unterschied, nur färben letztere quantitativ mehr Substanzen echter als erstere. Letztere liefern nicht etwa Spiegelfärbungen, die photographischen Negative der ersteren, färben nicht etwa das Oxychromatin der Kerne; während erstere aber nur das Basichromatin echt färben, färben letztere ausser diesen auch noch sonstige oxyphile (plasmatische) Substanzen ausserhalb des Kerns echt. Das Delafield'sche Alaunhämatoxylin färbt ausser

den Kernen ebenfalls die oxyphilen Substanzen, aber letztere alle mit einander diffus und relativ unecht, so dass sie bei einer eventuellen Entfärbung alle gleichmässig rasch entfärbt werden; dagegen werden durch die Eisen- etc. Hämatoxyline ausser den Kerngerüsten nur noch die oxyphilen Spindeln und Centrosomen und zwar echt gefärbt, das andere oxyphile Gewebe jedoch kann leicht wieder in Alkohol, Säure oder im Ueberschuss der betreffenden Beizflüssigkeit ausgewaschen werden. Saure substantive Farbstoffe färben ebenfalls oxyphile Substanz diffus und gleichmässig unecht. Bordeaux allein und Anilinblau färben bloss Zellplasma und Kernspindeln, aber nicht Centrosomen. Nach dem Differenzirungsprincip der tinctoriellen Präoccupation kann man Bordeaux daher sehr gut als Gegenfärbung bei Eisenhämatoxylintinction anwenden, wo es auf isolirte Darstellung der Centrosomen etc: ankommt, wobei dieser Farbstoff dann das Oxychromatin für sich in Beschlag nimmt und auch die Spindeln dem Eisenhämatoxylin entzieht, dem selbst dann das Basichromatin und die Centrosomen verbleiben.

---

§ 7. Die Differenzirung durch Salze und die nachträgliche Beizung.

In das Gebiet der Beizverfahren gehören nun auch solche histologischen Färbemethoden, die sich zur Differenzirung statt der Säure gewisser Salze bedienen. Hierher gehört z. B. die Entfärbung durch oxydirende und reducirende Mittel, unterchlorigsaures Natron und unterschwefligsaures Kali, die die gefärbten Anilinsalze chemisch zu ungefärbten Leucoprodukten verwandeln, also bleichend wirken. In die gleiche Rubrik gehört ferner das Blutlaugensalz und das übermangansaure Kali. Hier geht schon Entfärbung an gewissen Stellen mit nachträglicher Beizung an anderen Stellen Hand in Hand. Die Isolirung der Smegmabacillen in syphilitischem Gewebe nach Lustgarten durch übermangansaures Kali und schweflige Säure beruht demnach vielleicht nicht bloss auf der Thätigkeit der Entfärbungsmittel, sondern vielleicht auch auf der als Beize wirkenden Bildung von Mangansuperoxyd (s. S. 253, Chromoxyd). Ein Gleiches gilt ebenso wie für die Salze des Chlors und der unterchlorigen Säure, wohl auch für die des Jod, in Form des Jodkali. Wie z. B. Leprabacillen, wenn sie mit Anilinwasser-Fuchsin gefärbt sind, einer Entfärbung mit unterchlorigsaurem

Natron besser widerstehen, als die Tuberkelbacillen, so widerstehen Staphylokokken, wenn sie mit Anilinwasser-Gentianaviolett gefärbt sind, einer Entfärbung durch Jodjodkali besser als Gonokokken. Wie wir sahen, beruht dies darauf, dass sich hier durch die Jodbeize ein widerstandsfähiges Jodpigment gebildet hat. Ob es sich in jenem Falle um die analoge Bildung eines Chlorpigmentes handelt, oder ob hier bloss Grade der Entfärbung durch das Chlor in Betracht kommen, ist allerdings noch unentschieden.

In ähnlicher Weise wie mit dem Metalloid Jod, der Mangansäure und der unterchlorigen Säure und ihren Salzen verhält es sich mit der Entfärbung durch Metalloxydsalze, die sich ihrem Wesen nach an die scheinbare „Entfärbung“ durch Jodkali anschliesst. Fast allen diesen Salzen ist die Fähigkeit der maximalen Entfärbung und damit die Möglichkeit zu isolirter Färbung bestimmter Elemente gemeinsam. Sowohl die Salze der Alkalien und Erden, wie die der Schwermetalle (Jodkalium, Chlornatrium, chlorsaures und essigsaures Kali, Borax, Alaun; Eisenalaun, Eisensulfat, Eisenchlorid, Eisenacetat, Goldchlorid, Argentum nitricum, Sublimat; Kalium bichromicum, Kaliumpermanganat)[1]) lockern in gefärbten Präparaten den Farbstoff so, dass man ihn durch Alkohol auswaschen kann. Zuerst entfärben sich dabei die Zellleiber und Intercellularsubstanzen, später die Kerne und die meisten Bakterien. Allein die Lepra- und Tuberkelbacillen leisten fast absolut Widerstand. Je concentrirter die Salzlösung, desto mehr wird die Entfärbung befördert. Hierbei wirken die Salze der Leichtmetalle, die uneigentlichen Beizen, auf saure Farbstoffe in ihrer Eigenschaft als Alkalien entfärbend, auch basische mittelst ihrer elektronegativen Componente (Jod, Essigsäure, Chlor, Borsäure, schweflige Säure), die Salze der Metallsäuren und Schwermetalle, abgesehen von oxydirenden und zersetzenden Einflüssen, entfärben dagegen als Beizmittel, indem ihr Ueberschuss den gebildeten Lack wieder

[1]) Letztere beiden wirken bisweilen erst durch ihre Zersetzungsproducte als basische Beizen (s. S. 239, 245, 253, 276). Auch sonst deuten gewisse Verschiedenheiten in der Wirkung der Chromsäure und der Chromate (S. 231) darauf hin, dass letztere vielleicht bei ihrer Aufnahme nicht einfach gespalten werden.

auflöst. Dass nämlich auch hier die nach einer substantiven Färbung angewandten Salze wahrscheinlich nicht nur entfärbend wirken, sondern dass sie mit den Farbstoffen Lacke bilden, scheint auf Grund der Election, welche bei dieser Färbung erzielt wird, höchst wahrscheinlich. Speciell die isolirte Färbung der Syphilisbacillen nach Giakomi bei angewandter maximaler Entfärbung und Differenzirung durch Eisenchlorid dürfte als Beispiel hierfür gelten. Im Princip unterscheidet sich diese Differenzirung durch Salze von der üblichen Beizung nur dadurch, dass hier, wie bei der Gram'schen Färbung, die Beizen nach der Färbung und nicht die Metallimprägnation vor der Färbung angewandt wird. Tränkt man das Gewebe zuerst mit der Metallsalzlösung und färbt dann, so wirkt das Salz nur als Beize, und die Differenzirung muss nachher extra, etwa durch Alkohol, bewirkt werden, bezw. man muss nachher nochmals einen Ueberschuss des Beizmittels zur Lockerung, Auflösung und Entfernung des Farblackes aus den Theilen verwenden, die denselben weniger fest zurückhalten. Verwendet man das Metallsalz aber nach der Färbung, so geht Beizung und Entfärbung uno acto vor sich.

Man muss nun annehmen, dass sich auch die zur Entfärbung benutzten Salze in dem gefärbten Gewebe zu Doppelsalzen verbinden. Hierbei entstehen chemische Umsetzungen, die dort, wo der Farbstoff fester gebunden war, gut haftende Tripelverbindungen von Gewebe + Farbsalz + Entfärbungsmittel bilden, während in den anderen Theilen eine Lockerung des Farbstoffes eintritt, welche dessen Ausspülung erleichtert, oder auch ein neutraler, in sich selbst zu fester und daher nur locker am Gewebe haftender Lack gebildet wird. Jedenfalls beruht auch hier die Differenzirung durch Metallsalze darauf, dass diese Salze zu dem nach der Entfärbung gefärbt bleibenden Gewebe eine grössere Verwandtschaft haben, als die blossen Farblösungen, und deshalb leichter von dem Gewebe chemisch gebunden werden, wodurch sie erst zu Vermittlern der Färbung werden.

Zweck der Beizung ist, wie wir sahen, die Ermöglichung einer säureechten Färbung. Von den Bakterien ermöglichen speciell die Tuberkelbacillen schon an und für sich ohne echte

Beize eine säureechte Färbung. Sie verhalten sich zu den übrigen basophilen Bacillen annähernd ähnlich wie Baumwolle zu den animalen Fasern, d. h. sie sind ohne Weiteres mit den gebräuchlichen Farbstoffen substantiv nicht oder doch nur sehr schlecht färbbar, indessen nicht wegen ihrer inadäquaten chemischen Beschaffenheit, sondern wegen ihrer zu dichten und engporigen physikalischen Structur. Sind sie aber einmal substantiv (durch Kalimethylenblau oder Carbolfuchsin) gefärbt, so sind sie auch schwer durch Säure zu entfärben. Zur isolirten säurefesten Darstellung der übrigen Bacillen müsste man nun auch darauf ausgehen, für jede einzelne der verschiedenen Arten specifische echte Beizen zu finden, durch welche, wie bei den amphophilen Substraten, ihre vorhandene Basophilie bis zur Ermöglichung säurefester Färbung gesteigert würde. Hierher gehört vor allem das Gram'sche Verfahren, bei dem Beizung nach dem Färben durch das Jodkalisalz, gelöst in Jod, statt hat, und wo das Differenziren und Entfärben durch sauren Alkohol oder saure Farbstoffe (Fluoresceïn, Corallin) vor sich geht. Bei vielen Bacillen ist es gelungen, Säurefestigkeit durch der Färbung vorangegangene Tanninbeizung zu erzielen (Spina). Neuerdings sucht man von diesem Kunstgriff bei der isolirten Darstellung gewisser Bakterien (Cholera- und Typhusbacillen) in Schnittpräparaten Gebrauch zu machen, indem man aber nicht vorher den Schnitt gerbt, sondern ebenfalls, wie bei der Entfärbung durch Salze, die Tanninbeize nach der Entfärbung anwendet (Nicolle). Auch hier handelt es sich, wie bei Gram, meist um basische Farbstoffe, und auch hier scheinen die Pararosaniline, sowie das Victoriablau innigere Verbindungen einzugehen als die Rosaniline. Hierher gehört in gewissem Sinne auch das secundäre Färben resp. das Differenziren und nachträgliche Beizen durch aufgesetzte Nachfärbungen. Es ist hier nicht gemeint das Entfärben basischer Farbstoffe durch saure (Fluoresceïn, Picrinsäure) oder durch andere basische grösserer Diffusibilität oder grösserer Tinctorialkraft (Auramin, Safranin), auch nicht das eigenthümliche Verhalten der substantiven sauren und basischen Baumwollfarben zu gewöhnlichen basischen Farbstoffen, sondern

speciell das beizenähnliche Verhalten gewöhnlicher basischer Farbstoffe zu anderen basischen Farbstoffen. Wie Safranin in Verbindung mit Methylenblau echter färbt als allein angewandt, so ist auch umgekehrt Methylenblau in Verbindung mit Safranin echter als ohne dieses; und wie Chlorhydrinblau eine Art Beize für nachfolgendes Methylenblau abgiebt, so ist Methylenblau nicht nur eine Beize für nachfolgendes, soneern auch eine nachträgliche Beize für voraufgeschicktes Chlorhydrinblau. Es gelingt auf diese Weise, Milzbrandbacillen im Gewebe so echt zu färben, dass sie sich vollkommen säurefest erweisen und isolirt zur Darstellung gebracht werden können. Man verfährt dabei so, dass die mit Carbolmethylenblau gefärbten Schnitte statt mit angesäuertem Wasser, mit verdünnter wässriger Lösung von Chlorhydrinblau behandelt werden. Ist dies geschehen, so können die Schnitte stundenlang in Alkohol verweilen, ohne dass Entfärbung der Bacillen eintritt. Eine gleich gute Beize ist das Chlorhydrinblau für die Bacillen der Mäusesepticämie, wenn sie mit Carbolauramin gefärbt sind. In diesem Falle ist das Chlorhydrinblau sogar ebenso, wie die oben zur Entfärbung verwandten Metallsalze, nach der Färbung im Gebrauch. Auch das Schwarzbraun, ebenfalls ein Kernfarbstoff, unbekannter Constitution, wird als Beize vor der eigentlichen Färbung angewandt. Durch Carbolfuchsin gefärbte Tuberkelbacillen widerstehen dem Corallin-Alkohol, während fast alle anderen Bakterien hierdurch entfärbt werden. Färbt man aber Schnitte mit Milzbrandbacillen in Carbol-Schwarzbraun, spült in Lithionwasser ab, entwässert in Alkohol und färbt erst dann in Carbolfuchsin, so lassen sich jetzt auch diese Bacillen durch Corallin- oder Fluoresceïnalkohol deutlich und isolirt differenziren.

Auf Grund der Thatsache, dass sich bei der Beizenfärbung Tripelverbindungen bilden, wird man in der Histologie mit ihren mannigfaltigen Subtraten, je nach dem erstrebten Zweck, die Methoden auswählen müssen. Es kann nicht Alles, was man durch Beizen different, isolirt und säureecht dargestellt haben will, nach ein und derselben Methode gebeizt und gefärbt werden. Da einmal das Substrat mit der Beize eine innige und ech

chemische Verbindung eingehen soll, wird je nach der Natur des Substrats die Beize eine verschiedene sein müssen. Ist die Beizung erfolgt, so wird, da nun wiederum die Beize mit dem Farbstoff sich echt verbinden soll, je nach der Beize der Farbstoff ausgewählt werden müssen; nämlich nicht jeder Farbstoff erscheint für jede Beize gleich gut geeignet; und schliesslich wird, je nach der Stabilität der nunmehr erzielten Färbung, das zur Isolirung und Differenzirung anzuwendende Entfärbungsmittel auch nach dem verschiedenen Grad und der Intensität seiner Wirkung auszuwählen sein. Nur die innigsten Tripelverbindungen sind auch säureechte Färbungen. Um also etwa Staphylokokken und Pneumokokken isolirt und echt zu färben, wird man sich des Gram-Verfahrens bedienen, um Cholera- und Typhusbacillen isolirt darzustellen, des Nicolle-Verfahrens. Syphilisbacillen brauchen eine Behandlung mit einem Metallsalze nach Giakomi. Hat man nach Gram mit Jod gebeizt, so werden nur Pararosaniline, Jodgrün oder Victoriablau anzuwenden sein. Tanninbeizen vertragen sich mit allen basischen Farbstoffen, doch haftet der Lack nicht auf allen Substraten gleich echt. Beim Nicolle-Verfahren nimmt man Methylenblau, bei der Löffler'schen Geisselnfärbung Fuchsin. Hat man mit Eisen gebeizt (Löffler'sche Beize, Giakomi), so färbt man mit Fuchsin oder Methylviolett.

Trotzdem man nun empirisch je nach dem Substrat besondere Methoden anzuwenden pflegt, kann man doch auch bisweilen ein und dasselbe Substrat nach verschiedenen Methoden zur Darstellung bringen, ebenso wie ja auch verschiedene Substrate auf ein und dieselbe Methode reagiren, z. B. verschiedene Bacillen nach Gram gefärbt bleiben. Man kann also etwa Milzbrandbacillen nach Gram, oder nach der Chlorhydrinblau-, oder der Schwarzbraun-Methode färben, Typhusbacillen nach Nicolle mit Tannin, oder nach dem Salz-Verfahren mit Sublimat differenziren, Centrosomen und Spindeln mit basischen Farbstoffen nach Rawitz unter Zuhülfenahme von Tanninbeize, oder mit sauren Farbstoffen (Hämatoxylin) nach M. Heidenhain'scher Eisenbeizung darstellen, und die karyokinetischen Figuren der Mitosen kann man sowohl mit basischen

Farbstoffen nach Jodbeizung (Gram), als auch mit sauren Farbstoffen (Hämatoxylin) nach Eisenbeizung (Weigert) isolirt zur Darstellung gelangen lassen.

Mit Gentianaviolett kann man alle Bacterien, aber verschieden echt, substantiv färben. Am wenigsten echt färben sich die Tuberkelbacillen. Fügt man Amidobenzol oder Phenol der Farblösung hinzu, so färben sich auch die Tuberkelbacillen säureecht. Beizt man nach einer solchen Färbung mit Jodjodkali, so erscheinen z. B. Staphylokokken echter gefärbt als ohne Beizung. Beizt man mit Tannin, so werden auch Cholerabacillen bei diesem adjectiven Verfahren säureecht gefärbt erscheinen können u. s. f.

---

§ 8. Zur Constitution der Beizenfarbstoffe.

Die Beziehungen der basischen Farbstoffe zu den Beizen gehen aus ihrer Constitution nicht ohne Weiteres hervor. Es scheint, dass sie alle mit Beizen Lacke bilden. Während aber in der Technik der Baumwollfärberei die basischen Amidofarbstoffe fast nur mit Tannin und Brechweinstein gebeizt werden, ist in der Histologie die Gerbsäure eigentlich nur beim Nicolle-Verfahren eingebürgert. Im Uebrigen werden sie zumeist, wie bei Gram, mit Jod-Jodkali gebeizt, doch scheinen es, wie erwähnt, nur die Pararosaniline zu sein, die hier eine besondere Affinität zu Jod offenbaren. In ihrer histologischen Anwendung bilden sie, wie wir gesehen haben, auch mit Metalloxydsalzen Lacke, wie unter Anderem die Färbung der Syphilisbacillen nach Giakomi zeigt, während in der industriellen Färberei basische Farbstoffe nur beim Vorhandensein der OH- und COOH-Gruppe statt mit Tannin auch mit eigentlichen Metallbeizen fixirt werden, wie z. B. Monamidotrioxytriphenylmethan, Rhodamin, Chromgrün.

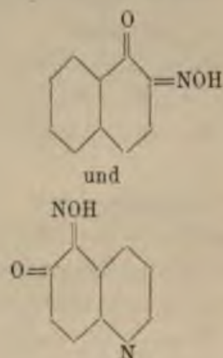
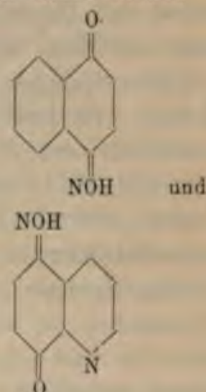
Ziemlich gut, wenn auch noch nicht vollständig erforscht ist die Constitution der sauren Beizenfarbstoffe, d. h. die Abhängigkeit ihres Lackbildungsvermögens von ihrer Constitution. Wir wissen, dass nicht alle sauren Farbstoffe der Metallbeizung zugänglich sind. Als Träger dieser Fähigkeit gelten lediglich die sauren OH- und COOH-Gruppen, während die stark sauren NO_2- und SO_3H-Gruppen nicht nur nicht lackbildungsfähig und [illegible] untauglich sind, sondern

durch ihren Eintritt in das Molekül eines Beizenfarbstoffes dessen Lackbildungsvermögen erheblich verringern, zugleich seine Wasserlöslichkeit und Unechtheit steigern. Solche gleichzeitige Combinationen von Nitro- und Sulfogruppen einerseits und Carboxyl- oder Hydroxylgruppen andererseits finden sich sowohl bei den Azofarben (Tuchroth, Anthracenroth, Azofuchsin S, Diamantschwarz, Azarin), wie bei den Alizarinfarbstoffen (Alizarinblau, Alizarinroth W. S.).

Aber nicht alle Phenol- und Carbonfarbsäuren sind ohne Weiteres Beizenfarben. Es ist nämlich die Stellung der Oxy- und Carboxylgruppe im Molekül auf das Lackbildungsvermögen des Farbstoffes von wesentlichem Einfluss, was ein Beweis dafür ist, dass die Farblacke nicht ohne Weiteres als salzartige Verbindungen aufgefasst werden können. Am besten sind wir hierüber orientirt bei den HO- und NO- (bezw. HON-) Gruppen der obligaten Beizenfarben der Alizarine und Nitrosophenole. Wie auch bei manchen substantiven sauren Farbstoffen (Nitrokörpern etc.) dort der Farbstoffcharakter überhaupt erst am ausgesprochensten ist, wo die betreffenden Gruppen in Orthostellung stehen, so gilt das Gesetz, dass nur jene Anthrachinonderivate, die also CO- und OH-Gruppen zugleich enthalten, Beizenfarbstoffe sind, welche zwei OH-Gruppen in derselben Stellung wie das Alizarin enthalten, also der CO-Gruppe benachbart, an erster und zweiter Stelle. Die Mono- und Dioxyanthrachinone, die in beiden Kernen je ein Hydroxyl enthalten, und das Dioxyanthrachinon 2, 3. sind daher keine Beizenfarbstoffe. [Diese Alizarinregel gilt aber nicht für die Xanthone.] Aehnliche Gesetzmässigkeiten kommen übrigens auch in der Naphtalinreihe vor, insofern als die Dioxynaphtaline 1, 2. 2, 3. 1, 8. in Azocombination beizenfärbende Azofarbstoffe liefern; dieselben sind sogar beständiger als die Azosalicylsäuren. Auch sind ferner in der Naphtalinreihe die Dioxynaphtochinone (Alizarinschwarz), sowie die Derivate des o-Naphtochinonimids und des p-Oxynaphthochinonimids (Brillantalizarinblau) Beizenfarbstoffe.

Bei den Nitrosofarbstoffen gilt das Gesetz, dass sie nur dann Beizen anfärben, wenn sie die substituirenden Gruppen des Chinonoxims in Orthostellung enthalten.

Demnach:

färben Beizen	färben keine Beizen
	

Während demnach also ein Orthochinophenol Beizen färbt, thut das entsprechende Paraderivat dieses nicht. Dagegen erlangt durch den Eintritt der Nitrosogruppe das Parachinophenol die Fähigkeit, Beizen zu färben, wahrend das Orthochinophenol seine Fähigkeit dadurch einbüsst.

Bei den Azocarbonsäuren ist ebenfalls die Affinität zu Metallbeizen dort am ausgesprochensten, wo ausserdem noch eine Hydroxyl- zur Carboxylgruppe in Orthostellung tritt, also so wie bei den Derivaten der Salicylsäure in dieser Gruppe (Diamantgelb, Alizaringelb G. G. W.).

Die Oxy- und Carboxylgruppen verleihen auch anderen sauren Farbstoffen, die nicht eigentlich zu den Beizen-, sondern zu den substantiven Farbstoffen gehören, die Fähigkeit, mit Beizen facultativ Lacke zu bilden. Hierzu gehören z. B. ausser den schon erwähnten sauren Carboxyl- und Oxyazosulfosäuren (Tuchroth etc.) andere wie die Chromotrope (Azofuchsin), Dioxynaphtalinsulfosäuren mit Hydroxylen in Ortho- oder Peristellung, die sich auch mit sauren Beizen, Chromaten verbinden; vor Allem die sauren Coralline, Oxybenzophenone und die Fluoresceïne, welch letztere ja auch sonst constitutionell den eigentlichen und obligaten sauren Beizenfarbstoffen, dem Chromviolett (Aurintricarbonsäure), dem Galleïn und Cöruleïn, sowie den Oxyketonfarbstoffen nahe verwandt sind.

Dass nicht nur gewöhnliche substantive Farbstoffe, sondern

auch substantive Baumwollfarbstoffe unter Umständen facultativ auf Beizen ziehen, ist bereits des öftern von uns hervorgehoben worden. Nicht nur sind sie, wenn sie basisch sind (Thioflavin T, Methylenblau), auf Baumwolle und sonstigem Gewebe alle mittelst Tannin fixirbar, sondern auch, wenn sie sauer sind, dann, wenn sie OH- oder COOH-Gruppen führen, wie Chrysamin, mittelst Metalloxydbeizen.

Aber nicht nur basische Farbstoffe sind facultativ mit Tannin anwendbar und saure OH- und COOH-Farbstoffe facultativ mittelst basischer Beizen, sondern auch basische Farbstoffe, wie Gallocyanin, Brillantalizarinblau, Chromgrün und Rhodamin, sind mit basischen Metallbeizen fixirbar, falls sie Hydroxyl- und Carboxylgruppen führen. Dass umgekehrt auch saure Phenol- und Carbonfarbstoffe nicht nur facultativ auf basischen Metallbeizen ziehen, sondern auch, falls sie eine Amidogruppe besitzen, Tanninfarben sind, zeigen z. B. ein Monamidotrioxytriphenylmethan, Prune, Coelestinblau, sowie die Sulfofarben Wasserblau und Gallusblau.

Unterschieden von den chemisch differenten Beizenfarbstoffen die im wesentlichen zur Färbung der chemisch indifferenten Baumwolle bestimmt sind, und erst in zweiter Linie auch für Wolle und Seide verwandt werden, sind die Küpenfarbstoffe, deren wichtigste Repräsentanten das Indigoblau und Indophenolblau bilden. Diese besitzen in Folge ihres indifferenten chemischen Charakters absolut keine Affinität zu den Gespinnstfasern, weder zur Baumwolle, noch zu den animalen Geweben; sie können daher nur so auf denselben fixirt werden, dass aus ihnen, wie aus dem wasserunlöslichen Alizarin das Alizarinblau, Sulfofarben, wie den Indigocarmin, darstellt, oder aber, dass man das Küpenverfahren anwendet, d. h. dass man sie erst zu den farblosen Leukoproducten reducirt, welche Affinität zu den Fasern haben und von ihnen aufgenommen werden, und sie dann erst, nach ihrer Aufnahme, wieder zu den blauen Farbstoffen oxydirt. Das Alkaliblau färbt zwar gut substantiv in Folge seiner freien sauren salzbildenden Gruppen, doch wird es facultativ ebenfalls wie ein Küpenfarbstoff angewandt, d. h. die Farbe erst aus dem Leukoproduct in der Faser

§ 9. Andere, nicht substantive Farbstoffe.

entwickelt. Zuerst nämlich reducirt man den Farbstoff durch Alkalien und tränkt die Faser in dieser farblosen resp. entfärbten Lösung; alsdann erzeugt man durch Nachbehandlung im sauren Bade auf der Faser durch Oxydation den blauen Farbstoff.

Im Gegensatz zu den Küpenfarbstoffen sind die obligaten Entwickelungsfarben solche, die in Folge ihrer Unlöslichkeit nicht ohne Weiteres zum Färben verwendet werden können, sondern deshalb erst, falls man sie nicht in Sulfofarben umwandeln will (Benzoazurin), auf der Faser selbst aus ihren Componenten erzeugt werden müssen, wie das Nitranilinroth, das Dianisidinblau und das Anilinschwarz.

Die Mineralfarben, die wir in der histologischen Technik höchstens zur Injection von Gefässen oder Nachweis von Eisen (wie Berliner Blau) anwenden, werden in der Industrie mittelst Albumin mechanisch auf die Faser geklebt.

Capitel V.

Zur Theorie des Färbeactes.

1. Die bestehenden Theorien. Einige Gründe gegen die einseitig physikalische Lehre und Widerlegung einiger ihrer Beweismittel.

Es kann nicht weiter Wunder nehmen, dass sich mit der immer höheren Ausbildung der histologischen Färbetechnik das Interesse der Forscher auch den detaillirten Vorgängen zuwandte, die beim Färbeprocess zwischen Substrat und Farbstoff sich abspielen. Trotz der nicht unbeträchtlichen Zahl der vorliegenden Untersuchungen über diesen Gegenstand, denen sich bei der hohen theoretischen Wichtigkeit derselben Vertreter der verschiedensten Disciplinen unterzogen haben, ist indessen nicht einmal auf dem Gebiete der industriellen Technologie, geschweige denn auf dem der histologischen Färberei eine Einigung erzielt. Gross ist die Zahl derer, und zum Teil ziemlich blendend sind die Gründe, die für einen rein physikalischen Process eintreten, d. h. das Zustandekommen einer Färbung als lediglich auf Molecularattraction und Oberflächenabsorption beruhend erklären. Nach dieser Vorstellung wäre die Farbstoffspeicherung seitens eines färbbaren Substrats selbst vergleichbar der Entfärbung einer gefärbten Lösung durch ein Thierkohlefilter und

die sich bei Farbgemischen bemerkbar machende Election sei stets und lediglich abhängig von Porosität des Substrats und Molecularvolumen der Farbstoffe etc.

Demgegenüber trat eine andere Richtung von jeher für die Existenz chemischer Actionen beim Färbevorgang ein, welche in letzterer Zeit, wie man wohl sagen darf, trotz des Ansturmes der physikalischen Bewegung, zusehends an Boden gewinnt. Ist es doch Ehrlich, dessen zur Stütze seiner wissenschaftlichen Ueberzeugung angestellten Experimenten wir mit die grösste Förderung auf dem Gebiet der Bluthistologie, so die Kenntniss der neutrophilen Granulationen verdanken, der principiell das Hauptziel der wissenschaftlichen Färberei darin erblickte, mikrochemische Reactionen ausfindig zu machen. Nur indem seine Schule von seiner Eintheilung der Farbstoffe in basische und saure ausging und an dem principiellen Unterschied derselben hinsichtlich ihrer histologischen Valenz festhielt, konnte sie mit Erfolg auf dem einmal beschrittenen Wege weiter forschen.

Indessen hatten die Bestrebungen, die darauf hinausliefen, das Physikalische des Färbeprocesses zu erweisen, doch das erreicht, dass man zugeben musste, dass der Färbevorgang viel complicirter sei, als dass man ihn ohne Weiteres einer einfachen chemischen Reaction parallelisiren konnte. Momentan ist die Lage so, dass ein Compromiss geschlossen ist, auf Grund dessen man in den Färbevorgängen „physikalisch-chemische", d. h. gleichzeitig sowohl physikalische wie chemische Vorgänge zu erblicken hat. Es würde sich demnach nicht um Anziehungen rein mechanischer Art handeln, aber auch nicht um einfache chemische Anziehungen im engeren Sinne, bedingt durch Affinitäten, die ohne Weiteres dem Gesetz der constanten und multiplen Proportionen folgen. Fest aber scheint jedenfalls das eine zu stehen, dass die rein physikalische Anschauung überwunden ist, speciell jene Richtung, die sich an den Namen Auerbach's knüpft, welcher die histologischen Substrate nicht nach ihrer chemischen Affinität in basophile und oxyphile, sondern nach ihrer Porenweite in cyanophile und erythrophile eintheilt, indem er von der Voraussetzung ausgeht, dass lediglich diese das Bestimmende für den Färbeeffect der Tinctionen mit Farbgemischen sei.

Wir haben bereits in Capitel III dieser Lehre den ihr gebührenden Rang zugewiesen. Wir haben daselbst gezeigt, dass in der That weitporige Materie sich physikalisch am echtesten mit grossmolecularen Farbstoffen färbt, und dass bei Anwendung von Farbgemischen, falls die in denselben enthaltenen Farbstoffe gleichen Charakters sind, sich eine Election bei der Amphophilie der Substrate nur nach Maassgabe der physikalischen Verhältnisse vollziehen kann, indem die dunklen Farbstoffe an die weitporige Materie, die hellen an die engporige gehen. Es ist ferner hervorgehoben worden, dass die von der Auerbach'schen Schule verwandten Farbmischungen zum Theil gar nicht das beweisen, was sie beweisen sollen, z. B. nicht die Fuchsin-Jodgrünfärbungen, überhaupt Mischungen, die Methylgrün als Componente enthalten, da erstens dieser Farbstoff einmal nicht als dunkler gelten kann, und zweitens er ausschliesslich nur Nucleïn färbt, quasi ein Reagens auf dieses ist. In anderen Mischungen bemängelten wir die irrationellen Concentrationsverhältnisse, da bei denselben nicht die physikalische Election (auf Grund des Molecular-Volumens) als solche sich erweisen konnte, sondern zugleich auch noch die überwiegende Concentration der einen Farbquote über die andere durch stärkere Tinctorialkraft oder Diffusibilität sich bemerkbar machen musste.

Umgekehrt fanden wir, dass aus Gemischen verschiedenen Charakters, die einen gelben basischen und einen violetten sauren Farbstoff enthielten, die weitporigen Kerne, wenn auch unecht gefärbt, stets xanthophil erschienen, und führten dieses darauf zurück, dass hier nicht ein mechanisches Gemisch zweier Farbstofflösungen vorliegt, und die Gesetze der Molecularattraction prävaliren, sondern dass eine Election nach Maassgabe der chemischen Affinitäten und eine Zersetzung des gebildeten neutralen Farbstoffs seitens der chemischen Gruppen der amphophilen Substrate stattfindet, indem z. B. die prävalirenden sauren Gruppen derselben, also die basophilen Substrate, die basische Componente desselben an sich reissen. Das Färbeergebniss mit der Safranin-Lichtgrünmethode ist also keine besondere Ausnahme, sondern bildet die Regel. Schliesslich war besonders lehrreich die Geschichte des Auramins, welcher gelbe basische Farbstoff in einen sauren blauen verwandelt wird ohne

Vergrösserung des Mol.-Vol., sondern einfach dadurch, dass man den Wasserstoff seiner freien dritten Amidogruppe durch Säureradicale substituirt.

Nun giebt es allerdings Thatsachen, die scheinbar geeignet sind, die ganze chemische Theorie zu Gunsten der einseitig physikalischen zu stürzen. Es sind Fälle mitgetheilt, wo ganz rationell nicht zwei basische oder saure blaue und rothe Farbstoffe zu gleichen Theilen, sondern ein blauer basischer und ein rother saurer Farbstoff mit einander in entsprechenden Proportionen gemischt worden waren, und wo jetzt nicht, wie zu erwarten, die basophilen Kerne blau, die oxyphilen Plasmen roth erschienen, sondern der Farbstoff überall in der violetten Mischfarbe aufgenommen wurde. Hier hatte also keine chemische Zerlegung des gebildeten neutralen Farbstoffs stattgefunden, sondern eine mechanische Aufspeicherung. Solches geschieht, wenn man z. B. 1 Molekül des sauren und zwar zweibasischen Eosins mit 2 Molekülen des basischen Methylenblau mischt, d. h. also 724 Theile Eosinkalium mit 638,8 Theilen Methylenblauchlorid (vom Mol.-Gew. 319,4) (s. o. S. 181), und wenn man diese Mischung so stark kocht, dass eine feste echte chemische Vereinigung stattfindet. Hier freilich muss wesentlich die ja nie geleugnete physikalische Attraction in Wirksamkeit treten; wenigstens reichen die schwachen Gewebssäuren und Gewebsbasen zur Dissociation derartig schwer zersetzlicher Farbsalze nicht aus.

Indessen ist damit keineswegs gesagt, dass nur die physikalische Attraction in Frage kommt, und dass die Farbstoffbindung nur durch diese vollzogen wird. Ist auch die chemische Dissociation ausgeschaltet, so sind es doch nicht die chemischen Affinitäten, wenigstens hat doch das bibasische eosinsaure Methylenblau je 2 freie basische Gruppen an jedem der beiden dreisäurigen Methylenblaumoleküle zur Verfügung, an denen sich die Verankerung mit den amphophilen Substraten vollziehen kann. Die mitgetheilte Färbung mit dem unzersetzten eosinsauren Methylenblau gleicht darnach einer substantiven Färbung mit Salzfarben oder einer adjectiven Färbung mit Resorcinfuchsin oder Alaunhämatoxylin; bei diesen aber haben wir feststellen müssen, dass kein Grund vorliegt, ihre Färbungen durch physikalische Vorgänge allein zu erklären,

vielmehr haben wir anerkannt, dass auch hier eine chemische Verankerung zwischen den haptophoren Gruppen der Beize und den adäquaten Receptorgruppen des Substrats Platz greift (s. o. S. 239 u. 271 ff.). Völlig neutrale Farbstoffe werden als solche, unzersetzt, in wesentlich chemischer Weise nur von neutrophiler Materie gebunden.

Dass physikalische Factoren eine nicht geringe Rolle bei der Färbung spielen, soll ja keineswegs in Abrede gestellt werden: schon das Postulat der Wasserlöslichkeit der Farbstoffe und des Wassergehalts der Materie zum Zustandekommen einer Färbung zeigt dieses. Hier kommt es uns nur darauf an, zu zeigen, dass bei einer physikalischen Färbung nicht nur physikalische Attraction vorliegt, und dass die physikalischen Momente auch nicht die souveränen und wesentlichsten sind.

Es würde zu weit führen, wollten wir alle Gründe und Beweise der physikalischen Richtung für ihre Lehre einzeln kritisch beleuchten oder gar widerlegen. Die beigebrachten Thatsachen sind auf jeden Fall anzuerkennen, wenn auch vielleicht bisweilen anders zu deuten. Wenn aus einer blaurothen Farbmischung ein Papierfilter den rothen passiren lässt und den blauen retinirt, dagegen bei einem engen Filter aus Glasstaub oder Glaswolle das Filtrat bloss den blauen Farbstoff enthält, so entspricht dies eben den Gesetzen der physikalischen Selection, welche wir im Cap. III voll und ganz anerkannt haben, beweist aber nichts gegen chemische Processe. Auch der Umstand, dass die Farbstoffaufnahme, bezw. die Intensität der Färbung abhängig ist von der Concentration (osmotischen Druck) der Farblösung, d. h. der Menge, in der der Farbstoff in der Flüssigkeit vorhanden ist, sowie dass schliesslich, nach völlig beendeter Färbung, der gefärbte Körper den Farbstoff in höherer Concentration enthält, als dieser in der Lösung vorhanden war und ist, wie wir weiter unten zeigen werden, nicht geeignet, gegen die Existenz chemischer Bindungen zu sprechen, nur muss man annehmen, dass dieselben schon durch Wasser so stark dissociirbar sind (s. unten S. 309), dass bereits geringste Concentrationsänderungen der umgebenden Farblösung weitgehende Spaltungen derselben zur Folge haben. Ist also die Farbstoffaufnahme

überhaupt in qualitativer Hinsicht nicht zum mindesten ein chemischer Process, so ist ihre Intensität wohl im Wesentlichen von der Concentration der Lösung abhängig. Hier ist eine Beeinflussung durch Bildung bestimmter chemischer Verbindungen wenigstens nicht erkennbar.

Man könnte das Verhalten der Alizarinfarbstoffe bei substantiver Anwendung dem Gewebe gegenüber für die physikalische Theorie heranziehen. Die Alizarine geben in alkalischer Lösung schöne Farbtöne. Besässe nun das Gewebe basische Gruppen, die sich mit dem sauren Farbstoff vereinigten, so müsste eine wässrige Alizarinlösung, die meist schwach gefärbt ist, sich mit der Gewebsbase zu einer schönen Färbung vereinen. Dem ist aber nicht so. Die schwache unechte Färbung, die eintritt, entspricht der Nuance der wässrigen Lösung. Und doch ist das keine rein physikalische Bindung. Es ist ein Zwischenstadium anzunehmen, in dem das Alizarin thatsächlich mit einer hypothetischen Gewebsbase verbunden gedacht werden muss, nur dass diese Verbindung ebenso unbeständig war, wis es ein Alkalializarat ist. Färbt man nämlich mit einer schön gefärbten alkalischen Lösung des Alizarins, so tritt auch keine einer phsikalischen Bindung entsprechende Färbung ein, sondern der Körper zeigt eben die gleiche unansehnliche farbschwache und unechte Färbung, wie wenn er bloss mit wässriger Lösung behandelt gewesen wäre. Die Alkalisalze des Alizarin werden schon durch schwache Säuren zersetzt, im Gegensatz zu den säureechten Lacken mit Metalloxyden; haben doch, wie wir gesehen haben, die echten Beizen stets eine grössere Affinität zu den Farbstoffen, als die einfachen Alkalien oder Säuren. Also eine chemische Zersetzung des Alizarats seitens des Gewebes hat in der That stattgefunden, nur hat zugleich vorhandene Gewebssäure, die die Gewebsbase an Kraft übertrifft, die Verbindung letzterer mit dem Alizarin gehindert bezw. sofort zerstört, oder das Alizarat zersetzt und sein Alkali an sich gerissen; da nun aber die relativ schwache Gewebsbase zur Lösung des stark sauren schwer löslichen Farbphenols nicht ausreicht, so kann die freie Farbsäure nur physikalisch gebunden werden. Aehnliches gilt von den zersetzlichen Salzen des Benzophenon, Benzhydrol, Auramin, Fluoresceïn etc. Hatten wir

oben also keine Dissociation, aber doch wohl chemische Bindung, so haben wir hier chemische Dissociation, aber wohl wesentlich physikalische Bindung.

---

§ 2. Beweise für chemische Vorgänge bei der Färbung.

Im Folgenden wollen wir uns bloss darauf beschränken, einige Gründe für das Inkrafttreten chemischer Processe beim Färbevorgang anzuführen, deren Existenz wir übrigens in den Erörterungen sämmtlicher vorstehenden Capitel bereits stillschweigend vorausgesetzt haben.

In Capitel II hatten wir erfahren, dass Wolle und Seide keineswegs principiell verschieden construirt zu denken sind, da sich beide singulär sowohl mit basischen wie sauren Farbstoffen tingiren lassen, nur dass basische besser für Seide, saure besser für Wolle geeignet scheinen; beide Substrate erklärten wir deshalb für amphophil. Ebenso haben wir in Capitel III gehört, dass auch Kerne und Plasmen, wie die meisten basophilen und oxyphilen Substrate überhaupt, ihren Namen nur auf Grund von Färbungsergebnissen mit ungleichartig zusammengesetzten Gemischen verdienen, die ausgesprochene Farbbasen und Farbsäuren enthalten, dass sie aber einzeln beide meist sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen färbbar sind. Ja, mit dunklen sauren Farbstoffen (Benzazurin, Bordeaux, Indulin) sind basophile weitporige Kerne sogar isolirt färbbar, ohne dass sonstiges andere Tingible mitgefärbt erschiene, wie bei den übrigen hellen sauren und auch hellen basischen Farbstoffen; im principiellen Gegensatz aber zu dunklen basischen Farbstoffen (Thionin) ist dieses Resultat nur auf regressive Methode, nie progressiv erhältlich.

Ferner spricht es doch wohl gegen die rein physikalische Auffassung und für die Zulassung chemischer Processe, dass Färbung nicht durch beliebige gefärbte wässrige Lösungen, sondern nur durch wässrige Lösungen von Farbstoffen zu Stande kommt, d. h. von Kohlenwasserstoffen, die entweder basische oder saure salzbildende haptophore Gruppen, auf jeden Fall also einen ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen müssen. Wir haben erfahren, dass ein chemisch indifferentes Chromogen gar nicht färbt; erst mit dem Deutlichwerden eines chemischen Charakters durch salzbildende Gruppen tritt qualitativ Färbung

ein, die quantitativ um so chemisch echter wird, je ausgesprochener dieser Charakter durch die Zahl der salzbildenden Gruppen wird.

Zwar haben wir in Capitel I Farbstoffe kennen gelernt, die gleichzeitig sowohl basische wie saure Eigenschaften in sich vereinen; indessen haben wir gleichzeitig dort auch gesehen, dass nicht nur eine Sulfo- und Nitrogruppe viel stärker sauer ist, als viele Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sondern auch, dass dieselben in der Einzahl selbst eine noch so grosse Anzahl von basischen Amidogruppen paralysiren; umgekehrt ist eine Amidogruppe stets stärker basisch, als eine Oxygruppe sauer ist, so dass es doch stets in jedem einzelnen Falle gelingt, den definitiven Charakter eines in sich neutralen Farbstoffs zu bestimmen, nach Maassgabe dessen dann auch das Resultat einer chemischen Combinationsfärbung mit Gemischen aus solchen in sich neutralen Farbstoffen ausfällt. Somit sprechen auch diese Thatsachen nicht zu Gunsten der rein physikalischen Anschauung, nach der es willkürlich erscheint, in amphophiler Materie bald basische, bald saure in Action tretende Gruppen anzunehmen. Wäre es in der That so, dass Alles nur auf die Gesetze der Diosmose und Diffusion, und die mechanische Capillarattraction ankäme, dann müssten auch wirklich alle tingiblen Substrate mit allen wirklichen und überhaupt färbenden Farbstoffen ohne Ausnahme gleichartig anfärbbar sein. Es würde weder eine chemische Dissociation des Farbsalzes, noch eine chemische Bindung des freien färbenden Princips existiren. Gebilde, die überhaupt diosmotische Capillaren besitzen, müssten dann ebenso gut wie mit einem sauren rothen, auch mit einem basischen rothen Farbstoffe tingibel sein; mit anderen Worten: es müssten eigentlich alle Gebilde je nach der Weite ihrer Capillaren mit allen Farbstoffen und sogar entsprechend echt färbbar sein. Wie aber will man es mit der physikalischen Lehre in Einklang bringen, dass sich zum Beispiel α-Granula nur mit sauren, Mastzellenkörnungen nur mit basischen Farbstoffen färben lassen? Zwar lässt sich amphophile Wolle sowohl mit basischem Fuchsin und Methylviolett, wie mit den sauren Farbstoffen gleicher Nuance, S-Fuchsin und S-Violett, tingiren (indem sie ersteren gegenüber als Säure, letzteren als Base fungirt), aber α-Granula nehmen nur S-Fuchsin, nicht Fuchsin, Mastzellenkörner nur

Methylviolett, nicht S-Violett auf. Das Vorhandensein von Substraten, die als absolut basophil, oxyphil oder neutrophil anzusehen sind, spricht also wohl mehr wie alles Andere dafür, dass in erster Beziehung für das Zustandekommen der Färbung chemische Affinitäten zwischen den Farbstoffen und Geweben in Action treten, und dass hier erst in zweiter Linie die Gesetze der Molecularattraction und Capillardiffusion zur Geltung kommen.

Ebenso lässt sich der Umstand, dass z. B. Methylgrün in neutraler Lösung nur Seide, nicht Wolle färbt (S. 301), keineswegs durch blosse physikalische Dichtigkeitsunterschiede dieser beiden Substrate erklären, und auch das verschiedene specifische Verhalten gleichnuancirter, aber verschieden constituirter saurer Farbstoffe sowohl direct den verschiedenen Gewebsfasern gegenüber, wie bei Beizenfärbung (S-Violett, Benzazurin, Gallocyanin, Hämatoxylin) lässt sich doch nicht allein durch das Mol.-Vol. und die verschiedene Wasserlöslichkeit der Farbstoffe erklären; mindestens muss doch auch selbst hierbei die Art des Moleküls und der dasselbe constituirenden Gruppen berücksichtigt werden, ist doch die Wasserlöslichkeit nicht nur von der Zahl, sondern auch von der Specificität der Gruppen abhängig (s. S. u. 307—308).

Weiter dürfte für die chemische Auffassung des Färbeactes die Thatsache sprechen, dass abgestorbene, aber nicht fixirte Kerne auf Zusatz von Farbstoffen zwar dieselben aufnehmen, aber insofern eine Election erkennen lassen, dass sie bei dieser vitalen Färbung lediglich basische Farbstoffe mehr oder minder gut aufspeichern. Besonders gut wird Methylgrün, Vesuvin (beide in Verbindung mit Essigsäure), Methylviolett, Thionin und Neutralroth aufgenommen. Niemals aber werden die sauren Farbstoffe, selbst nicht die dunkleren, grossen Molecularvolumens, Azoblau, Indulin etc., bei vitaler Färbung überlebender Kerne aufgenommen, nur das auch sonst den basischen Farbstoffen nahestehende Wasserblau macht hierbei eine Ausnahme. Ebenso spricht die bei Indigoinjection auftretende vitale Färbung, sowie die Krappfütterung für chemische Bindung. Auch die bekannten vitalen Injectionen mit Methylenblau zur Nervenfärbung, von Neutralroth zur Granulatinction sind nur durch

chemische Vorgänge (Sauerstoffentziehung seitens des Organismus etc.) zu erklären, zumal anderen Farbstoffen ähnliche Eigenthümlichkeiten nicht zukommen. Auch hier kommen Electionen vor. Spritzt man Gemische von Neutralroth und Methylenblau ein, so nehmen nur die Granula der glatten Darmmusculatur den blauen, alle übrigen Granulationen den rothen Farbstoff auf. Während Methylenblau und Orange, einzeln angewandt, die Endorgane der Nerven färben, giebt ihre Mischung einen neutralen Farbstoff, der Nerven nicht färbt. Bismarckbraun färbt bei der vitalen Injection Nerven nicht, aber, mit Methylenblau zusammen injicirt, färbt es selbige. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass es die chemischen Seitengruppen der Farbstoffe sind, die wir in Capitel I kennen gelernt haben, welche die Verankerung mit den hypothetischen Receptorgruppen der Gewebe vermitteln. In diesem Sinne kommt vielleicht auch den sonst von uns als indifferent bezeichneten Alkyl- und Phenylgruppen gewisse Bedeutung zu.

Die Aethylgruppe z. B. hat eine besondere Affinität zum Nervensystem, wie die bekannte Intoxication mit Aethylalkohol beweist. Auch die hypnotische Wirkung verschiedener Medicamente beruht auf dieser Gruppe. Bei gewissen vital die Nervenendigungen tingirenden Farbstoffen, wie bei verschiedenen Marken von Methylenblau (Aethylenblau) ist diese C_2H_5-Affinität noch besonders ausgesprochen.

Während die Sulfo- und Carboxylgruppe in sauren Farbstoffen qua Beizenfärbung voneinander vollständig differiren, haben sie das gemeinsam, dass sie beide zum Nervengewebe bei der vitalen Injection keinerlei Verwandtschaft zeigen.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass nicht nur im Farbstoff, sondern wahrscheinlich auch in dem färbbaren Substrat haptophore Gruppen vorhanden sein müssen, welche, mit jenen ineinandergreifend, eine chemische Verankerung ergeben. Die haptophore Gruppe des Farbstoffs ist also der specifische Atomcomplex für bestimmt geformte Gruppen der Gewebstheile.

Und wirklich hat man jüngst die vermuthete Gegenwart von basischen Amidogruppen in Wolle und Seide thatsächlich auch nachgewiesen. Behandelt man Wolle 24 Stunden mit salpetriger Säure, so färbt sie sich strohgelb und verhält sich

nun wie eine Diazoverbindung; beim Eintauchen in alkalische Lösungen von Phenolen färbt sie sich lebhaft, je nach der Natur der angewandten, für sich farblosen Phenole, roth, orange, braun etc.; sie bildet also mit Phenolen ebenso Farbstoffe, wie die diazotirten Amine. Man kann also die Wolle als eine Amidosäure und zwar Amidocarbonsäure betrachten, die sich Farbbasen gegenüber wie eine Säure, Säuren gegenüber wie eine Base verhält. Somit ist es verständlich, weshalb sie sich sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen färben lässt. Sie kann somit auch Salze (Beizen) aufnehmen, wenn dieselben dabei zersetzt werden können, so dass das Metall des Salzes von einer etwaigen Carboxylgruppe, die Säurereste dagegen von der Amidogruppe der Faser gebunden werden. Schliesslich erhält man durch Lösen von Wolle in verdünnter Schwefelsäure die leicht lösliche Lanuginsäure, welche in Lösungen der basischen und sauren Farbstoffe intensiv gefärbte Niederschläge erzeugt, sich mit Gerb- und Chromsäure verbindet, und Aluminiumsulfat unter Aufnahme von Thonerde und Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt. Kocht man Wolle mit Alaunlösung, so wird die Thonerde des Alauns von der Lanuginsäure gebunden, während die Schwefelsäure in Lösung bleibt. Die lanuginsaure Thonerde bildet dann beim Färben mit den adjectiven Farbstoffen gefärbte Doppelsalze. Somit ist also auch die Wirksamkeit des Beizens nicht in Parallele zu setzen mit dem Albumin, welches als Klebemittel gewisse Farbstoffe nur mechanisch an die Faser heftet, sondern als auf chemischer Affinität beruhend anzusehen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass beim Färben der Wolle in Säurebädern sich nun diese oder eine nahe verwandte Amidosäure bildet und zur Fixirung der Farbstoffe Veranlassung giebt.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man entsprechend auch den histologischen Substraten chemische haptophore Gruppen zuschreibt, wie der Wolle und Seide. Dann werden die meisten Substrate, welcht sowohl mit basischen wie mit sauren Farbstoffen tingibel sind, ebenfalls als Amidocarbonsäuren betrachtet werden müssen. Erweisen sie sich neutralen Farbgemischen gegenüber als basophil (Zellkerne), so überwiegt das saure Princip (hier Nucleïnsäure), erscheinen sie als oxyphil, das basische Princip. Bei den absolut oxyphilen α-Granulationen

handelt es sich vielleicht nur um das alleinige Vorhandensein von basischen Amidogruppen.

Ein weiterer sehr in die Augen springender Beleg für die chemische Anschauung ist ferner das metachromatische Verhalten gewisser Substrate den Farbstoffen gegenüber, was nur durch chemische Einflüsse zu erklären ist. Wenn sich Schleim, Knorpel, Mastzellenkörnungen und Amyloid dem Methylgrün und gewissen Methylenblausorten gegenüber metachromatisch verhalten, so würde dieses allerdings nichts beweisen, denn in diesem Fall tritt nur eine Election aus Farbgemischen ein, da die besagten Substanzen aus dem Methylenblau die gewöhnlich in demselben sich findenden accidentellen Verunreinigungen durch Methylenroth, aus dem Methylgrün, nicht dieses selbst, welches ja nur Kerne färbt, sondern lediglich die zufälligen Beimischungen des Methylvioletts aufnehmen.

Wir wollen deshalb auch auf sonst beschriebene metachromatische Färbungen des Methylgrüns und Jodgrüns kein besonderes Gewicht legen. Zum Beispiel färben sich angeblich mit ersterem Farbstoff, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Kernen, die Kerne des Unterhautbindegewebes und die Kerne der Gefässe und Nervenscheiden rosaroth, die Zellen des Corium mit ihren Kernen rothviolett, die Elemente der Epidermis blau. Jodgrün soll Drüsengewebe grün, gewisse Epithelien blau, die Musculatur mancher Wirbellosen gelb färben. Lebende fixirte Kerne tingirt es in Folge ihrer Alkalescenz angeblich violett oder blaugrün; abgestorbene, gesäuerte, rein gelbgrün. Auch dass Eosin das Hämoglobin in eigenthümlich kupferrother Nuance färbt, könnte auf einer Additon des natürlichen mit dem Anilinfarbstoffe beruhen.

Dass aber Azoblau die Froschleukocyten roth färbt, während Bindegewebe violett wird, ist ein rein metachromatischer Vorgang; und wenn ebenso eine gleiche Metachromasie bei Methyl- und Kresylviolett, bei Safranin und Neutralroth, bei Thionin, Toluidinblau, Lakmoid auftritt, so muss dieselbe hier wie überall darin zu suchen sein, wie einfachste Experimente im Reagenzglase beweisen, dass diese Farbstoffe von den sie aufnehmenden Substanzen chemisch beeinflusst werden.

Dabei kann sehr wohl z. B. ein basophiles Substrat, also eine Gewebssäure, die sich mit der Base eines basischen metachromatischen Farbstoffs zu einer salzartigen Verbindung vereint, den gebildeten Farbstoff, also das Farbsalz, kraft des gleichzeitigen Vorhandenseins von freiem Alkali alkalisch beeinflussen (Mastzellenkörner, s. o. S. 274), vorausgesetzt, dass diese freien alkalischen Gruppen zu schwach sind, um die bereits gebildete chemische Verbindung wieder zu zerstören. Sind die freien Gruppen stärker als die dem basischen Farbstoff affinen sauren, so muss man annehmen, dass das eintritt, was wir soeben vom Alizarin gehört haben. Fehlen sie ganz, so wird der Farbstoff nur von der ihn bildenden Gewebssäure im sauren Sinne beeinflusst.

Demnach wären vielleicht auch die Mastzellenkörner nicht eigentlich von absoluter Chromatophilie, sondern amphophil; indessen haben wir in Cap. III und IV gezeigt, dass Gründe vorliegen, die freie Alkalescenz des Gewebes, welche hier das Methylviolett basisch beeinflusst, von etwaigen freigebliebenen basischen Gruppen zu trennen, welche die singuläre Färbung eines basophilen (sauren) Substrats mit sauren Farbstoffen ermöglichen. Wir zeigten, dass die haptophoren Gruppen des Gewebsmoleküls wahrscheinlich bei der Färbung, d. h. der Farbstoffbindung, der Auflösung des losgelösten (relativ schwer löslichen) färbenden Princips in Kraft treten, während die freie Gewebssäure, oder das Gewebsalkali, bei der Dissociation der Farbstoffe, d. h. bei der Loslösung des färbenden Princips aus seiner salzartigen Verbindung eine Rolle spielt. Ausserdem ist die Zahl der chemischen Gruppen von der Stärke ihres chemischen Charakters zu unterscheiden. Eine Sulfogruppe ist viel stärker sauer als ein Hydroxyl, ja selbst als eine noch so grosse Anzahl von Hydroxylen, aber ein Trioxyfarbstoff färbt physikalisch und seifenechter als ein Monosulfofarbstoff. Zu schwach saurer Wollfaser hat aber letzterer doch stets grössere specifische Affinität als ersterer.

Dafür, dass bei den Färbungen chemische Processe anzunehmen sind, spricht auch das Phänomen der Inversion. Setzt man gefärbte Mastzellenkörnungen der Einwirkung eines Extractionsmittels aus, so tritt jetzt nicht eine einfache Ent-

färbung der scheinbar allein gefärbten Körner ein, sondern, die gefärbten Elemente werden zwar, wie erwartet, farblos, die vorher farblosen Kerne, nach Diffusion des Farbstoffes in dieselben hinein, aber gegen alle Erwartung gefärbt erscheinen. Diese Inversion zeigt direct, dass sich noch neben den gewöhnlich allein sichtbaren Endstadien des Gebundenseins des Farbstoffes im Gewebe thatsächlich Zwischenstadien bilden, welche mit einer physikalischen Bindung nichts zu thun haben. Diese Zwischenstadien entgehen uns zumeist, weil die im Gewebe sich endgültig bildende salzartige gefärbte Verbindung gewöhnlich dieselbe Farbe hat, wie der angewandte Farbstoff als solcher selbst sie zu Anfang besass. Da wir nämlich die Farbstoffe in der Regel in Form von gefärbten Salzen anwenden, so werden wir im Gewebe die Farbe dieser Salze wiederfinden müssen, auch wenn als Zwischenstadium eine chemische Zerlegung des Salzes und Umsetzung der Farbbase mit Gewebssäure oder der Farbsäure mit Gewebsbase stattgefunden hat. Daher beweist das Entstehen derselben Farbe im Gewebe, welche auch der angewandten Farbsalzlösung zukam, wie wir oben beim substantiven Färben mit Alizarin sahen, für eine rein physikalische Bildung nichts, wohl aber spricht das Phänomen der Inversion für chemische Vorgänge.

Wir müssen, wie gesagt, zwei chemische Processe auseinanderhalten, die Farbstofftrennung und die Bindung durch Affinität. Für die chemische Bindung spricht Folgendes:

Gewöhnlich färben wir mit wässrigen Lösungen von Farbsalzen, in welchen das von den Gewebstheilen aufgenommene Princip auch frei gewöhnlich dieselbe Farbe hat wie das Farbsalz. Z. B. Eurhodin hat die gleiche rothe Farbe, wie das zum Färben verwandte salzsaure Eurhodin. Wenn nun zufällig freie wasserlösliche Farbbasen oder Farbsäuren vorkämen, welche eine von der Farbe des gebräuchlichen Farbsalzes abweichende Nuance besässen oder gar farblos sind, so müssten bei rein physikalischer Bindung doch diese Farben, aber nicht die des Salzes im Gewebe gebildet werden, oder es dürfte gar keine Färbung eintreten. Stets aber tritt in den bis jetzt bekannten Fällen die Farbe des Salzes auf, wodurch das Entstehen einer chemischen Verbindung bewiesen wird. In der farblosen

Lösung des freien Rosanilin als Farbbase. färbt sich Wolle roth, verhält sich also wie eine Säure. Ebenso färben sich die verschiedensten Gewebe in einer entfärbten Rosanilinsalzlösung roth, während sich alkalisch reagirende Gewebe, wie frischer Muskel, frische Hirnrinde, frisches Hühnereiweiss nicht färben. Das durch Wasserstoff reducirte farblose Leukomethylenblau färbt, anders wie das Leukanilin. welches im Gegensatz zu dem Rosanilincarbinol mit Säuren keine Salze bildet, die Kerne der Gewebe trotzdem blau. Dasselbe gilt für Farbsäuren. Die freien rothen Sulfosäuren des Amidobenzol färben die oxyphilen Gewebe nicht roth, sondern in der gelben Farbe ihrer Alkalisalze (s. o. S. 43).

Die soeben angeführten Thatsachen lassen sich gar nicht anders erklären, als dass die Faser mit dem farblosen Rosanilin eine salzartige gefärbte Verbindung eingeht. Ist diese Deutung richtig, so geht der Färbeprocess so vor sich, dass bei demselben die leicht löslichen gefärbten Salze der Farbsalze chemisch zerlegt und die in Freiheit gesetzten, zum Theil farblosen und schwer löslichen färbenden Principien von den entsprechenden chemischen Gruppen chemisch gebunden werden; und in der That kann nach dem völligen Ausfärben von Wolle mit genau abgewogener Menge von Fuchsin etc. die in diesem Farbstoff enthaltene Salzsäure quantitativ in der entfärbten Mutterlauge nachgewiesen werden. Die Salzsäure ist dabei an Ammoniak und wohl noch an andere Zersetzungsproducte der Faser gebunden. Die Farbbase färbt die Gewebssäure, resp. die saure Beize an, indem sie sich salzartig mit ihr verbindet, d. h. indem sich, wie bei der Salzbildung, das Radical der Gewebssäure an die salzbildende Gruppe unter Verankerung anlagert. Wie sich Wolle oder Seide in verdünnter farbloser Rosanilinlösung roth färbt, so wird umgekehrt, wenn man einen Woll- oder Seidenstrang in eine rothe Fuchsinlösung hängt, ersterer nach und nach gefärbt, während die Flüssigkeit schliesslich farblos wird.

In derselbeu Weise werden auch die als echte Beizen verwandten Metalloxydsalze von den Gewebsfasern chemisch zersetzt, und nur die in Freiheit gesetzten beizenden Principien chemisch gebunden. Nach dieser Auffassung besteht das Wesen der echten Beizen nicht so sehr darin, die physikalisch

gebundenen leicht löslichen Farbsalze durch chemische Umsetzung in schwer lösliche und schwer zersetzliche Lackverbindungen überzuführen, sondern vielmehr in erster Linie darin, den zur chemischen Bindung der freien Farbbasen und Säuren nöthigen elektrochemischen Charakter zu verleihen.

Für die chemische Dissociation der Salze von Farbbasen bei dem Färbeprocess und dafür, dass sich im Gewebe von Neuem Salze bilden, spricht der Umstand, dass gewisse, sehr stark basische Farbstoffe in Form ihrer Salze Wolle nicht, Kerne und Bakterien wenig oder nur unecht färben. So bildet z. B. das Methylgrün solche fest gebundenen und beständigen Salze. Ein Wollfaden färbt sich darin nicht, weil er wegen zu schwach saurer Eigenschaften dies Salz nicht zerlegen kann. Macht man jedoch das Bad durch Ammoniak alkalisch, so tritt Zerlegung des Farbsalzes und damit Färbung, und zwar relativ haltbare Färbung, ein (s. o. S. 105 und 226). Die Seidenfaser zerlegt aber auch das Methylgrün in neutraler Lösung und färbt sich dabei, woraus hervorzugehen scheint, dass sie stärker saure Eigenschaften als die Wollfaser besitzt. Im Gegensatz also zu den alkalisch reagirenden oder basophilen Mastzellenkörnungen geht hier Basophilis mit saurer Reaction parallel. Jedenfalls kann hier das verschiedene färberische Verhalten nicht auf verschiedene Dichtigkeitsgrade der beiden Substrate zurückgeführt werden (s. u. S. 306, 307); handelt es sich doch hier wohl sicher um eine Dissociation des Farbsalzes und nicht bloss um die Bindung des Farbstoffes, bei der allein die physikalische Attraction in Frage kommen könnte. Andere grüne basische Farbstoffe gleichen Mol.-Vol. wenigstens nimmt die Wolle anstandslos auf. Grade durch vorstehendes Beispiel würde sich aber vielleicht auch erklären lassen, weshalb basische Farbstoffe überhaupt besser für Seide geeignet erscheinen, und die relativ schwach saure (also eher basische) Wolle besondere Affinität für die stark sauren Sulfo- und Nitrofarbstoffe manifestirt. Da von histologischen Substraten, speciell von basophilen, es eigentlich nur die basichromatischen Zellkernsubstanzen sind, welche sich mit Methylgrün färben, so scheint der Schluss gerechtfertigt, dass diese, wohl in Folge ihres Gehalts an Phosphorsäure, von allen basophilen Substanzen am stärksten gesäuert sind.

Im Gegensatz zur Färbung mit Methylgrün erweist sich mit Fuchsin gefärbte Seide so echt tingirt, dass sie durch Seifenlösung nicht entfärbt wird.

Das schwächer basische Malachitgrün kann schon von Wolle mit Leichtigkeit zersetzt werden. Entsprechend ist aber auch die Farbstoffbindung weniger stabil, als mit dem stärker basischen Methylgrün. Je leichter ein Farbsalz dissociirbar ist, um so chemisch unechter ist im Allgemeinen seine Färbung. Je stärker basisch ein Farbstoff ist, um so schwerer ist sein Salz chemisch zu dissociiren. Ist es aber dissociirt, um so innigere Verbindungen wird die freie Farbbase wieder mit dem Gewebe liefern, da ja doch die Gewebsfärbung ein der Salzbildung analoger Vorgang ist.

Aehnliche, wie die eben erwähnten Erscheinungen zeigen sich auch beim Anfärben einiger saurer Farbstoffe (s. o. S. 229). Die animalische Faser ist meist nicht im Stande, die Salze der Farbsäuren zu zerlegen; letzteren müssen deshalb bei der Färbung durch künstlichen Zusatz einer stärkeren Säure in Freiheit gesetzt werden. Man färbt im sauren Bade.

Ebenso wie die gewöhnlichen Farbstoffe bei der Färbung seitens der färbbaren Substrate zersetzt werden, ist dies auch der Fall bei den neutralen Farbstoffen.

In der Histologie wird, zumal bei Verwendung neutraler Combinationsgemische, das Färbeergebniss je nach dem Zusatz der einen oder der anderen chemischen uneigentlichen Beize ein verschiedenes sein.

Wenn man z. B. bei der Anwendung des Biondi-Heidenhain'schen Gemisches die Differenzirung durch etwas angesäuerten Alkohol besorgt, so erscheint die rothe Farbe des sauren S-Fuchsin im Gewebe relativ stark, die grüne des basischen Methylgrün relativ schwach. Differenzirt man mit alkalischem Alkohol, so erscheint umgekehrt das Grün relativ stark, die S-Fuchsinfärbung relativ schwach.

Es gilt nämlich im Grossen und Ganzen das Gesetz, dass Zusatz von Säuren zu basischen Farbstoffen entfärbend wirkt und Ueberfärbung verhindert, indem letztere die Farbbasen zum Theil wieder binden. Im Gegensatz dazu verstärkt Zusatz von Säuren die Färbung bei sauren Farbstoffen, da sie durch Bindung des Alkali die Farbsäure freimachen. Zusatz von Alkalien zu

basischen Farbsalzen (Methylenblau, Methylgrün) trennen die Säure dieser Salze von den starken Farbbasen, was die schwachsauren Gewebe nicht vermögen und ermöglichen so die Färbung, indem nunmehr zwischen der freigewordenen Farbbase und der Gewebsäure Salzbildung eintreten kann. Zusatz von Alkalien zu Farbbasen verstärkt also die Färbung (Löffler's Methylenblau, Unna's Schwebefällung). Bei Verwendung alkalischer Farblösungen muss demnach eine vorausgegangene Behandlung des Präparates mit Säuren oder saure Reaction des Gewebes die Diffusion des Farbstoffes, resp. die Imbibition mit Farbstoffen begünstigen.

Wir müssen somit zwei verschiedene chemische Processe unterscheiden, die bei dem Zustandekommen einer Färbung sich geltend machen, einmal die Dissociation der Farbsalze, das Infreiheitsetzen und Loslösen der färbenden Principien, welche durch die freie Säure oder die alkalische Reaction des Gewebes besorgt wird, und zweitens die chemische Bindung der in Freiheit gesetzten Principien seitens der affinen haptophoren Seitenketten der Gewebselemente. Die erstere wird künstlich durch uneigentliche Beizen, letztere durch eigentliche Beizen verstärkt und unterstützt. Häufig werden wohl beide mit einander parallel gehen und ihre Ausübung in einer Hand vereinigt sein; dass dieses aber keineswegs der Fall zu sein braucht, zeigt das Beispiel der basophilen (sauren), aber alkalisch reagirenden Mastzellenkörner aufs beste.

Kann man ferner andere als chemische Processe zur Erklärung anführen für die Thatsache, dass Alkaliblau, Indophenolblau, Indigoblau sich den Fasern gegenüber zum Theil oder völlig indifferent verhalten, während ihre reducirten löslichen Leucoproducte, Indophenolweiss, Indigoweiss als solche von den Fasern aufgenommen werden? Will man also die Faser mit Indigoblau färben, so muss man entweder wasserlösliches und chemisch wirksames indigschwefelsaures Natron (Indigocarmin) oder das Küpenverfahren anwenden. Man tränkt bei letzterem mit farblosem Indigoweiss und entwickelt dann den blauen Farbstoff auf der Faser durch Oxydation.

Man könnte nun meinen, dass, wenn chemische Processe vorliegen, ja auch hier, wie beim farblosen Rosanilin oder beim

Leukomethylenblau, während der Verbindung mit der Faser von selbst sich die Farbe entwickeln müsste, dass aber die Aufnahme des blossen Indigoweiss als solchen eher für physikalische Bindung spricht. Dem ist entgegenzuhalten, dass es sich hier nicht um eine Carbinolbase, sondern ein Leucoproduct handelt, welches mit Säuren selbst keine Salze bildet, sondern erst durch Säuren vorher zu dem Zweck oxydirt werden muss. Ferner aber lässt sich die Faser ja mit der Indophenolblaulösung gar nicht tränken: sie färbt sich in dieser nicht oder äusserst wenig, was doch geschehen müsste, wenn es sich um physikalische Bindung handelt. Diese künstliche Entwicklung des Farbstoffes auf der Faser aus dem Leucoproduct ist eine ähnliche, wie die oben angeführte unter natürlichen Verhältnissen sich herstellende. Spritzt man nämlich einem Thier Methylenblaulösung ein, so wird der Farbstoff von den Nervenendigungen gebunden, derselbe dabei aber durch das Sauerstoffbedürfniss des Organismus reducirt zu seiner farblosen Leukoverbindung. Nach dem Tode des Thieres tritt unter dem zunehmenden Sauerwerden der Gewebe Färbung ein.

Sehr entschieden spricht es für chemische Bindungen, dass Agentien, welche einen Farbstoff ausserhalb in bestimmter Weise afficiren oder modificiren, dies nach Fixirung auf der Faser oder im Gewebe nicht mehr oder in anderer Weise thun. Metaphenylendiamin und salpetrige Säure, welche sich ausserhalb zu braunem Vesuvin verbinden, thun dies nicht mehr, einzeln auf die Faser gebracht. Indophenolviolett, welches die basale Hornschicht weiss, die mittlere bläulich, die superbasale blauviolett färbt, wird ausserhalb des Gewebes durch Wasserstoff zu Indophenolweiss reducirt, aber nicht mehr nach Fixirung im Gewebe. [Umgekehrt wird Indophenolweiss ausserhalb zu Indophenolviolett oxydirt, im Gewebe aber, welches es graubläulich färbt, nicht mehr]. Im Gegensatz dazu sind die sogenannten Entwicklungsfarben, speciell die Ingrainfarben solche, die aus ihren Componenten in der Wollfaser selbst hergestellt werden.

Vor allem sprechen für chemische Vorgänge die Ergebnisse der differentiellen Combinationsfärbung.

Bei gleichzeitiger Anwendung von mehreren Farbstoffen färbt nicht ohne weiteres derjenige Farbstoff vorherrschend,

welcher den grössten Löslichkeitscoefficienten hat und am schnellsten diffundirt, auch findet keine Prävalenz statt umgekehrt nach Maassgabe des diosmotischen Aequivalents oder der Tinctorialkraft der Farbstoffe, sondern es findet eine Auswahl statt. Azoblau allein färbt Bindegewebe und Muskulatur blauviolett, Knorpel- und Knochengewebe garnicht. Goldorange färbt alle diese Theile gelbroth. Bei gleichzeitiger Anwendung beider Farbstoffe färben sich Bindegewebe und Muskulatur blauviolett, Knorpel- und Knochengewebe gelbroth (s. o. S. 194).

Die Tinctorialkraft der Farbstoffe, d. h. die physikalische und oft auch chemische Echtheit ihrer Färbungen ist im Allgemeinen ihrer Diffusibilität, ihrem Löslichkeitsvermögen umgekehrt proportional. Je leichter und schneller ein Farbstoff diffundirt, desto weniger und schwerer wird er vom Gewebe retinirt, aus seiner Lösung filtrirt und ausgefällt, und falls letzteres der Fall war, um so leichter geht er wieder in Lösung über und lässt sich, meistens schon durch Wasser, auswaschen (gelbe Sulfofarbstoffe). Solche Fälle nun aber, wo schnelles und starkes Anfärben mit grosser, sogar chemischer Echtheit der Färbung einhergeht, lassen sich doch kaum anders als durch grosse chemische Avidität des Substrats zum Farbstoff, grosse chemische Affinität des Farbstoffs zum Substrat erklären.

Auch das specifische Verhalten gewisser Farbstoffe zu gewissen Substraten muss wohl nicht zum kleinsten Theil auf die chemische Natur, die Art der sich anziehenden Moleküle zurückgeführt werden, wennschon nicht zu leugnen ist, dass dasselbe stellenweise auch in physikalischen Verhältnissen der chemischen Moleküle, in der besonderen Form, Grösse und Anordnung der Molecularstructur fundirt sein kann. Hierher könnte man z. B. das besondere Verhalten des Methylgrün rechnen, das sich eben nicht viel anders verhält als ein schwer zersetzliches Salz. Nur Kerne sind von histologischen Objecten im Stande, es aufzunehmen. Auch dieses spricht sehr gegen die Souveränität der physikalischen Farbstoffbindung, nach der ja alle überhaupt färbbaren Substrate auch mit allen Farbstoffen färbbar sein müssten. Während Substrate absoluter Chromatophilie, wie α-Granula, sich mit gewissen Farbstoffen nicht färben, nicht

weil ihre Dichtigkeit eine dem Mol.-Vol. der Farbstoffe inadäquate ist, sondern weil die zur Farbstoffbindung geeigneten haptophoren Gruppen fehlen, liegt die Ursache der Atingibilität aller amphophilen Substrate mit Methylgrün ebenfalls nicht an einer etwa inadäquaten physikalischen Structur — sind sie doch mit anderen grünen Farbstoffen gleichen Mol.-Vol. färbbar —, sondern an dem Mangel der zur Dissociation dieses Farbstoffs ausreichenden Säuerung. Auch von den absolut oxyphilen α-Granulis haben wir in Capitel III gezeigt, dass sie cyanophiler (weniger dicht) als das amphophil(-oxyphile) Hb, erythrophiler (dichter) als die amphophil(-basophilen) Kerne sind, so dass ihre Abasophilie auch nicht gut in ihrer physikalischen Structur begründet sein kann, da es enger und lockerer gefügte, mit basischen Farbstoffen tingible Gebilde giebt. Während wir nun bei anderen schwer zersetzlichen Farbstoffverbindungen (Alauncarmin) fanden, dass sie als solche aufgenommen, aber chemisch gebunden werden, ist dieses beim Methylgrün anscheinend nicht möglich. Dieses Farbsalz scheint vielmehr vorher zersetzt werden zu müssen. Konnte man die Aufnahme jener Verbindungen zur Noth immer noch durch physikalische Attraction erklären, so spricht das Verhalten des Methylgrün ganz besonders für chemische Processe. Zwar könnte man meinen, dass das specifische Verhalten des Methylgrün auch nur auf besonderen physikalischen Eigenschaften der betreffenden mit diesem Farbstoff tingirbaren Substrate beruht. Dagegen spricht aber, dass Farbstoffe gleichen Mol.-Vol., gleicher Nuance und gleicher Wasserlöslichkeit sehr gut von den methylgrünfeindlichen Substraten aufgenommen werden, sowie dass die methylgrünfärbbaren Substrate mit dem gleichen Grade physikalischer Echtheit auch von anderen Farbstoffen färbbar sind. Es handelt sich vielmehr hier um eine besonders innige und schwer zersetzbare Verbindung, zu deren Dissociation nur besonders stark gesäuerte Substrate ausreichen. Hier liegt die Ursache des besonderen färberischen Verhaltens am Farbstoff: beim Bordeaux, welches keine Centrosomen färbt, beim Victoriablau, welches besonders elastische Fasern färbt, und beim labilen neutralen eosinsauren Methylenblau, welches als solches bloss neutrophile Granula färbt, liegt die Ursache aber an den Substraten. Letzterer Farbstoff verbindet sich mit den Granulis

mit Hilfe der noch freien basischen Gruppen (S. 241); er gleicht also einem basischen Farbstoff, aber von ausserordentlich grossem Mol.-Vol. (S. 254), wofür auch die sehr dunkle Nuance neutraler Farbstoffe spricht. Dass solche Farbstoffe nebenbei schwer löslich sind, ist hierbei ganz ohne Bedeutung. Ebenso liegt die Sache bei den schwer zersetzlichen, aber nicht immer auch unlöslichen Lackfarben, wie Alaunhämatoxylin, Resorcinfuchsin; nur in bestimmter Weise beschaffene Substrate können diese Verbindungen aufnehmen und zugleich chemisch echt, der Differenzirung widerstehend, binden. Ebenso vermögen nur in bestimmter Weise vorbehandelte Substrate die schwer löslichen obligaten Beizenfarbstoffe zu binden, und nur in bestimmter Weise präformirte Materie vermag durch Vermittelung von Beizen mit geeigneten Farbstoffen wirklich fest haftende Lackfärbungen zu gewähren. Elastische Fasern, mit Resorcin behandelt, erlangen also nunmehr eine ganz besondere Fähigkeit, Fuchsin zu binden, haben aber die Fähigkeit, Picrinsäure, Orcein oder Victoriablau aufzunehmen, mehr oder weniger eingebüsst. Zu letzteren hatten sie vorher eine exquisite Affinität offenbart. Mit Resorcin behandelte Elastica verhalten sich dem Fuchsin gegenüber, wie unpräparirte dem Victoriablau gegenüber. Trotzdem könnte auch hier immer noch Molecularattraction vorliegen, indem durch die den Farbstoff fixirende Beize einfach das Mol.-Vol. und die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs resp. die Grösse, Form oder Anordnung der tingiblen Oberfläche modificirt würde, ähnlich wie ein Eiweiss coagulirendes Fixativ durch Aenderung der Dichtigkeit der Capillaren und des Porenvolumens die Attractionskräfte des Substrats modificirt. Dann müsste man aber doch annehmen, dass alle tingiblen Substrate sich nur durch ihre verschiedene Dichtigkeit unterscheiden, im Uebrigen aber ihrer Art nach principiell nicht unterschieden seien; nur nämlich wenn elastische Fasern und Bindegewebsfasern lediglich graduell differirten, würde die Farbstoffaufnahme nach Maassgabe der Molecularattraction, des Mol.-Vol. der Farbstoffe erfolgen.

Dass chemisch sich nahestehende Farbstoffe (Malachitgrün, Methylviolett) physikalisch verschieden echt färben, ist allerdings wohl meist nur in der verschiedenen Molecular-

grösse der Farbstoffe begründet. Dass aber gleich nuancirte und oft selbst in ihrer physikalischen Election gleichartige Farbstoffe sich qualitativ hinsichtlich ihrer chemischen Election und graduell in Bezug ihrer chemischen Echtheit verschieden verhalten, muss doch wohl in der Art ihres Moleküls bezw. ihrer haptophoren Gruppen begründet sein. In der That weisen Fuchsin, Rhodamin, Safranin, S-Fuchsin, Eosinscharlach sämmtlich demselben Substrat gegenüber specifische Differenzen auf, die sich nicht lediglich durch die verschieden starke Wasserlöslichkeit, oder das verschieden starke Retentionsvermögen des Substrats erklären lassen. Das schwach basische Malachitgrün hat zur oxyphilen Wolle als basischer Farbstoff nur relativ geringe Verwandtschaft als schwach basischer allerdings grössere als Fuchsin, Methylgrün, oder Methylviolett: als Farbstoff kleinen Mol.-Vol. ist es sehr gut wasserlöslich. Das stark saure Lichtgrün hat hervorragende Verwandtschaft zur Wolle, aber wohl weniger, weil es noch besser löslich ist, als vielmehr, weil es so viel stärker sauer ist: das Chromgrün wenigstens ist stärker sauer als Malachitgrün und hat auch grössere Affinität wie dieses zur Wolle, ist aber viel schwerer und weniger wasserlöslich. Wäre die Voraussetzung richtig, dass die Farbstoffaufnahme nur von der Molecularattraction abhängig ist, dann müsste Wolle bloss bei weitem dichter gefügt sein und stärkere physikalische Attractionskräfte ausüben als Seide, was kaum der Fall sein dürfte. Beide Faserarten verhalten sich eben vielmehr essentiell, d. h. ihrem Chemismus nach verschieden, wie sich aus ihrem Verhalten gegenüber dem Methylgrün ergiebt.

Schliesslich lässt sich der Umstand, dass ein Filter von Bleizucker, Thierkohle, Glasstaub, Thon, Kreide, Quarz oder Kieselguhr jedes in seiner Art specifisch anders und zum Theil ganz verschiedene Dinge retinirt, nicht lediglich aus der verschiedenen Dichte oder Porosität erklären. Sowohl grober, wie feiner Quarzstaub verhalten sich anders wie Thierkohle. Wenn demnach in diesen Fällen auch wohl nur allein physikalische Molecularkräfte thätig sind — was noch kein Beweis dafür ist, dass bei den vegetabilischen und animalen färbbaren Substraten der Technologie und Histologie chemische Kräfte ausgeschlossen sein

müssen —, so zeigt doch das eben angeführte verschiedene Verhalten, dass zum mindesten nicht nur die Grösse und Anordnung der sich anziehenden Moleküle, sondern auch ihre Art nicht von zu vernachlässigender Bedeutung ist.

---

§ 3. Gewisse Gegengründe gegen die chemische Färbetheorie sind nicht stichhaltig. Präcisirung der chemischen Theorie.

Man hat gegen die Auffassung, dass die Farbstoffmoleküle von den Gewebsmolekülen chemisch verankert werden, das Phänomen der physikalischen Unechtheit ins Feld geführt, d. h. den Satz geltend gemacht, dass chemische Bindungen nur durch chemische Kräfte getrennt werden könnten (s. o. S. 194); bei der Entfärbung, der Vernichtung einer Färbung durch Wasser, würden aber physikalische Kräfte über chemische, über Bindungen, die auf Affinitäten beruhen, obsiegen, was unwahrscheinlich und nicht gut möglich sei.

Dem ist entgegenzuhalten, dass es echte chemische Ver-Verbindungen giebt, die durch blosses Wasser zersetzt werden, so die mehrsäurigen Salze der gewöhnlichen Farbbasen, die einsäurigen Salze der schwachen Monamidobasen, ja, bei längerer Einwirkung, auch die einsäurigen Salze der gewöhnlichen basischen Farbstoffe. Auch sonst ist die Chemie, sowohl die anorganische wie die organische, wohl in der Lage, eine ganze Reihe von Beispielen anzuführen, wo der Einfluss des Wassers oder sonstiger physikalischer Kräfte chemische Zersetzungen hervorruft (Kaliumamalgam etc.). In derselben Weise also, wie die Verbindungen von Farbbasen mit Säuren, also Farbsalze, durch Wasser zersetzt werden, werden es auch unter Umständen die Verbindungen der Farbbasen mit den Gewebssäuren, d. h. die Färbungen.

Verbindungen, die leicht zerfallen und schon durch physikalische Kräfte zersetzt werden, brauchen also keinesfalls auf physikalischer Bindung zu beruhen. Körper, die sich elektrochemisch nahe stehen, verbinden sich zwar locker, aber immerhin chemisch mit einander (Aurinchlorid), wie z. B. viele Metalllegirungen, die sogar krystallisirbar sind. Auch diese Legirungen, die also keine mechanischen Gemenge sind, vollziehen sich, wie die Lösungen, nicht nach Maassgabe der chemischen Aequivalenzen. Was hindert da anzunehmen, dass auch viele Lösungen, d. h. die Ueberführung fester, aber löslicher und

mehr oder weniger hygroskopischer Körper (Salze) in den flüssigen Aggregatzustand, nicht durch Schmelzen, sondern mittels Wasser (unter Aufnahme von Wasser) nicht physikalische Gemenge von Salz und Wasser, sondern im weiteren Sinne chemische Verbindungen sind, bei denen eine Art chemischer Bindung zwischen den Molekülen des Wasserstoffoxyds und denen des Salzes stattfindet (s. u. S. 325). So sind z. B. die Jodfette (Jodipine) nicht blosse Lösungen, mechanische Gemenge, sondern z. Th. chemische Verbindungen. Ebenso wie Legirungen fester Körper mit festen (Phosphorkupfer), wie Lösungen fester Körper in flüssigen, so beruht auch oft die Absorption von Gasen in festen Körpern oder in Flüssigkeiten (CO—Hb) nicht auf blosser physikalischer Attraction, sondern auf chemischer, allerdings sehr schwacher Affinität. Alle diese Verbindungen sind deshalb auch nicht nur leicht zersetzbar, sondern vollziehen sich auch nicht nach Maassgabe der Moleculargewichte, nach dem Gesetz der Aequivalenzen, wie die echten und eigentlichen stabilen chemischen Verbindungen. Bei letzteren hat sich die Vereinigung auch mehr auf Grund einer natürlichen elementaren Election oder Wahlverwandtschaft vollzogen: die sich elektrochemisch näher stehenden Körper indessen müssen meist vorher künstlich und gewaltsam unter Aufwendung gewisser äusserer Kräfte zusammengeschweisst werden.

Wäre übrigens der gegen die chemische Richtung erhobene Einwand stichhaltig, so könnte er umgekehrt mit noch viel grösserem Rechte gegen die physikalische Theorie der Farbstoffbindung geltend gemacht werden. Da doch nämlich, wie anerkannt werden muss, thatsächlich und nachgewiesenermassen nicht nur der Farbstoffbindung eine vorherige Dissociation der Farbsalze, sondern auch der Aufnahme der Beizen eine Zersetzung derselben vorangeht (s. o. S. 232), so müsste hier diese Dissociation von den adsorbirenden Capillaroberflächen, d. h. den physikalischen Attractionskräften der Moleküle besorgt werden. Wir haben aber Gründe dafür, anzunehmen, dass es chemische Kräfte sind, welche alle diese Dissociationen besorgen, zumal dieselben auch durch chemische Einflüsse, wie uneigentliche Beizen, modificirt und gesteigert werden können.

Nach der chemischen Theorie wird man sich das Zustandekommen eine Färbung etwa auf folgende Weise zu denken haben:

Findet Färbung mit der wässrigen Lösung eines einsäurigen gefärbten basischen Farbsalzes statt, so wird dasselbe durch eine Gewebssäure zuerst dissociirt, dadurch die Farbbase in Freiheit gesetzt, welche relativ schwer löslich und oft wenig oder gar nicht gefärbt ist. Dieselbe verbindet sich dann chemisch wieder mit den sauren haptophoren Gruppen der Gewebsmoleküle, oder auch der sauren Beizen, wobei wieder schön gefärbte salzartige Verbindungen oder Lacke entstehen. Es muss also, soll Färbung entstehen, die dissociirende Kraft des Gewebes stärker sein, als die chemische Verbindung des Farbsalzes, die Farbbasen loslösende Kraft muss über die bindende und indifferente Farbsalzsäure obsiegen. Ist die Farbbase losgelöst, dann wird sie wieder von den sauren haptophoren Gruppen der Gewebsmoleküle salzartig verankert; die Farbbase färbt die Gewebssäure oder die saure Beize an. Bei der Entfärbung aber trennt, je nach der Stabilität der Verbindung zwischen Farbbase und Gewebssäure, Wasserstoffoxyd (Wasser) Wasserstoffchlorid (Salzsäure) oder saure Metalloxyde (Chromsäure) die Farbbase von der Gewebssäure, und verbindet sich unter Substitution der letzteren mit ihr von Neuem zu gefärbten Salzen. Die loslösende, dissociirende Kraft der differenzirenden Säure muss dann, falls Entfärbung eintreten soll, stärker sein als die bindende Kraft der Gewebssäure.

Sind keine chemisch affinen, haptophoren Gruppen im Gewebe vorhanden, besteht also chemische Aversion, wie bei Behandlung von indifferenter Baumwolle oder von eosinophilen Körnern mit basischen Farbstoffen, so bleibt die Färbung aus. Durch eigentliche Beizen kann dem Gewebe die für eine Färbung fehlende Affinität verliehen werden.

Hat der Farbstoff zu wenig Gruppen überhaupt, ist also sowohl seine Farbstoffnatur wie sein chemischer Charakter schwach ausgesprochen, so färbt er hochgradig unecht, sogar schon wasserunecht. Auch eine Beizung des Gewebes ändert hieran nur wenig.

Hat der Farbstoff zwar genügend, aber einander paraly-

sirende Gruppen, also bei grossem Molekül und ausgesprochener Farbstoffnatur nur schwachen chemischen Charakter, so färbt er mittelweitporige amphophile Materie relativ physikalisch echt, aber chemisch ebenso unecht, wie gruppenarme Farbstoffe. Hat der Farbstoff viele gleichartige Gruppen, also starke Farbstoffnatur (grosses Molekül) und stark ausgesprochenen chemischen Charakter, so färbt er auf jeden Fall relativ säureecht; es besteht bei allen basischen und sauren Farbstoffen chemische und auch, mit Ausnahme der Sulfofarben, physikalische Echtheit. Die chemische Echtheit ist aber grösser, wenn der Charakter des Farbstoffs den prävalirenden Gruppen der amphophilen Materie adäquat ist, geringer, wenn er entgegengesetzt ist.

Hat also umgekehrt, wie im letzten Fall, das Gewebe zu schwache chemische Affinität für den betreffenden Farbstoff, so ist die Färbung ebenfalls mehr weniger unecht und oft schon durch Wasser dissociirbar. Durch Beizung wird genügend starke Affinität verliehen und hochgradig physikalisch echte und chemisch echte, auf jeden Fall säureechte Färbung gewährleistet. Ebenso kann, auch wenn das Gewebe ausreichende Affinität für eine chemisch ziemlich echte substantive Färbung mit dem betreffenden Farbstoff besitzt, also Chromatophilie des Gewebes und Charakter des Farbstoffs adäquat und entsprechend sind, durch Beizung noch grössere Echtheit erzielt werden.

Mit andern Worten: Ein Monamidofarbstoff färbt auf jeden Fall sehr schwach, da auch die Substrate nur einen temperirten, also ziemlich schwachen chemischen Charakter haben. Durch Zufügung einer Beize zum Substrat wird die Färbung indess auch nur wenig besser. Besser gelingt die substantive Färbung mit einem starken Farbstoff, besonders wenn die Chromatophilie des Substrats seinem Charakter entspricht. Noch haltbarer wird die Färbung hierbei, wenn das Substrat vorher gebeizt war. Ein Triamidofarbstoff färbt also auf jeden Fall besser als ein Monamidofarbstoff sowohl substantiv wie adjectiv, sowohl oxyphile wie basophile Materie. Die Färbungen des Monamidofarbstoffes sind ebenso wenig haltbar, wie seine Salze leicht dissociirbar sind. Die Verbindung eines basischen Farbstoffs mit amphophil-oxyphiler Materie ist ebenso wenig stabil,

wie die salzartige Verbindung der freien Rosolsäure mit Salzsäure zu einem lockeren leicht dissociirbaren Farbsalz.

---

§ 4. Die bei der Färbung mitspielenden physikalischen Factoren.

Man hat gegen eine einseitig chemische Theorie geltend gemacht, dass die Farbstoffaufnahme, also die chemische Bindung der färbenden Principien, nicht nach dem Gesetz der chemischen Aequivalente erfolgt. Wenn man den Begriff der chemischen Verbindungen auch auf gewisse Legirungen und Lösungen chemischer Körper in Flüssigkeiten ausdehnt, so ist dieser Einwand belanglos.

Aber es bedarf gar nicht einer solchen negativen und indirecten Beweisführung. Es existiren hinreichend positive Thatsachen, welche für die Mitwirkung physikalischer Vorgänge beim Färbeact herbeigezogen werden können.

Während wir nämlich in Voranstehendem nur zeigen wollten, dass auch chemische Processe bei der Färbung eine Rolle spielen dürften, sollte natürlich die Mitwirkung physikalischer Vorgänge keineswegs in Abrede gestellt werden.

Wie sehr physikalische Factoren, speziell der physikalische Zustand der Gewebe auf Verlauf und Ausfall der Färbung von Bedeutung ist, haben wir schon in Capitel III nachdrücklich betont. Wir haben daselbst gezeigt, dass zum Zustandekommen einer Färbung überhaupt erstens einmal der Farbstoff wasserlöslich, dann aber auch das Gewebe einen gewissen Wassergehalt und eine gewisse Porosität haben muss. Aenderungen dieser Porosität und dieses Wassergehalts ändern die physikalische Echtheit, Intensität und physikalische Election der Färbung. Während also die histologische Färbung in erster Linie einer chemischen Salzbildung vergleichbar ist, greifen im Einzelnen die physikalischen Gesetze über Lösungen, Diffusion, Osmose und Filtration Platz, und beeinflussen in quantitativer und gradueller Hinsicht das Färberesultat. Bevor die Farbstoffmoleküle sich mit den Gewebsmolekülen chemisch verbinden können, müssen sie durch die Poren der Membranen an sie herangetreten, d. h. in die capillären Interstitien hineingelangt sein. Ein Beispiel möge noch zur besonderen Illustration angeführt sein. Ein natürliches feuchtes Gewebsstück färbt sich wenig oder gar nicht, während im Grossen und Ganzen das durch Chemikalien oder

durch physikalische Einflüsse wasserärmer gemachte Gewebe sich intensiv färbt. Im feuchten natürlichen Gewebe sind die natürlichen Interstitien und Poren bereits mit Flüssigkeit gesättigt, während im wasserärmeren Gewebe in die lufthaltigen Intermolecularräume der Strom der Farblösung eindringt. Diese Imbibition muss sich je nach der vorangegangenen Behandlung bemerkbar machen, und zwar muss sie so lange anhalten, bis alle Interstitien völlig gefüllt sind, die Aufnahmecapacität des Substrats gesättigt ist, wobei eventuell die Farblösung entfärbt wird (s. u. S. 324). Ebenso wenig wie zu wasserreiches, unfixirtes Gewebe, ist völlig entwässertes überfixirtes Gewebe färbbar, denn in die zu stark gedichteten Capillaren können die Farbstoffe nicht eindringen. In verschieden stark dichte oder gedichtete Substrate dringen aus Farbgemischen die Farbstoffe nach den Gesetzen der physikalischen Election ein, d. h. nach Maassgabe ihrer Molecularvolumina. Die weiten Poren lassen die hellen kleinmolecularen Farbstoffe passiren und retiniren die dunklen, die engen Poren sind dagegen im Stande, selbst die hellen, stark diffundirenden Farbstoffe aus ihren Lösungen niederzureissen. Mit andern Worten, stark diffundirende Farbstoffe (helle Sulfofarben) passiren mittelweitporige Filter und Membranen entweder ohne sie zu färben, oder indem sie sie nur höchst unecht, waschunecht färben, d. h. sich beim Nachspülen sehr leicht wieder in dem Spülwasser lösen, da die bindenden Capillarkräfte relativ zu schwach, die bindenden Micellen zu gross und die tingiblen Oberflächen zu klein für sie sind. Dagegen werden schwerer lösliche Farbstoffe (dunkle Farbbasen) von grossem Mol.-Vol. schon seitens mittelweitporiger Membranen retinirt. Hier sind die Capillarräume eng genug, um genügend grosse Attractionskräfte geltend zu machen, so dass die schwer löslichen Farbstoffe auch im Waschwasser sich nicht so leicht auflösen können, die Färbung also physikalisch echt ist. Ist eine Farbstoffretention seitens der Capillarräume also stärker wie die Wasserlöslichkeit, die Affinität des Farbstoffs zum Wasser, so ist die Färbung eine physikalisch echte. Ist die Avidität zu physikalischen Lösungsmitteln grösser als die Attraction der Micellaroberflächen, überwiegt die lösende

Kraft des Wassers über die bindende der Gewebsmicellen, so ist die Färbung physikalisch unecht. [Die Wirkung der basischen echten Beizen beruht aber nicht darauf, dass sie stärker physikalisch dichten und coaguliren wie Metallsäuren, und somit auch saure Farbstoffe zu retiniren die Möglichkeit geben, sondern darauf, dass sie sich mit oxyphiler Substanz, die allerdings öfters dichter gebaut ist wie basophile, chemisch und echter als mit schwach basophiler verbinden, und dieselbe somit stark basophil machen. Die physikalische Auslegung der Beizenwirkung ist schon deshalb nicht gut acceptabel, weil es dunkle, grossmoleculare, schwer lösliche, saure Carbonfarben giebt, die ebenfalls durch basische Beizen fixirt werden, so dass hier nicht davon die Rede sein kann, dass deren Löslichkeit durch das geringe Niveau der basischen Farbstoffe reducirt wird. Die praktisch gebräuchlichen basischen Farbstoffe sind zwar dunkel, doch giebt es auch helle, leicht diffundirende Farbbasen; ausserdem ist der Grad der Wasserlöslichkeit nicht nur Function des Mol.-Vol., der Zahl der sich bildenden Gruppen, sondern auch der Art derselben, wie die Specifität der Sulfo- und Carboxylgruppen zeigt. Speciell von den wasserunlöslichen obligaten Beizenfarben kann man nicht sagen, dass ihre Wasserlöslichkeit durch Beizen auf das Niveau basischer Farbstoffe herabgedrückt wird, zumal im Gegentheil durch die Beizen dieselben eher erst in gewissem Sinne löslich werden (Alaunhämatoxylin). Ebenso sind oxyphile Plasmen zwar von Natur meist dichter gefügt als basophile Kerne, dennoch manifestiren sie eine Election auch zu dunklen sauren, wasserlöslichen Polycarbonfarben, wobei eine Färbung resultirt, die wegen des chemisch starken Charakters der Farbstoffe chemisch recht echt ist, während die Carboxylgruppe physikalische Echtheit, die relativ zu erhebliche Moleculargruppe physikalische Unechtheit bedingt. Eine helle Carbonsäure und eine dunkle Sulfosäure wären also etwa annähernd von gleich schwerer Löslichkeit.]

Ausser der Imbibition kommen nun auch Diffusionserscheinungen in Betracht. Da die Farbstoffe sämmtlich krystalloid sind, verhalten sie sich nicht nur bei der Imbibition wie Salzlösungen, sondern auch bei der Endosmose. In diesem Falle würden also so lange Diffusionsströmungen durch die Membran

gehen müssen, bis auf beiden Seiten gleichconcentrirte Lösungen hergestellt sind, ein Ausgleich, eine Nivellirung des Gefälles erfälles erreicht ist. Thatsächlich hat sich in einigen Fällen herausgestellt, dass am Ende einer maximalen Färbung mit höchst concentrirten Farblösungen, die den Farbstoff im Ueberschuss enthalten, die Maximalmengen der aufgenommenen Farbstoffe zu einander im Verhältniss der Moleculargewichte oder einfachen Multipla derselben stehen. Anderenfalls aber haben wir gesehen, dass, wenn die specifische Aufnahmefähigkeit für einen bestimmten Farbstoff bei der Faser grösser ist als beim Lösungsmenstruum des Farbstoffs, nicht die Gesetze der einfachen Diffusion statthaben. Hier pflegt nach Färbung mit verdünnten Lösungen die Faser den Farbstoff in höherer Concentration zu enthalten als die umgebende Farbflotte, ja letzterer sogar unter Umständen den Farbstoff völlig bis zur Entfärbung zu entziehen (s. u. S. 324). Die Gewebssäure mag zwar stärker sauer sein als die Säure des Farbsalzes, da sie letztere ja bei der Dissociation des Salzes substituirt, doch darf man nicht annehmen, dass sie chemisch mehr von der Farbbase bindet als die Säure des Farbsalzes dies thut. Durch Ueberschuss von Säure würden zweisäurige, d. h. unbeständige, zersetzliche farblose Salze gebildet werden. Dafür, dass die Gewebssäure zwei- oder mehrbasisch sei, spricht aber auch keine Erfahrung, wenigstens verhält sich dieselbe Faser den Salzlösungen salzsaurer wie schwefelsaurer Farbsalze gegenüber völlig gleich. Auch letzteren entzieht sie den Farbstoff stärker, als es der einfachen Diffusion entspricht.

Als Eigenthümlichkeit erscheint es bei der substantiven Baumwollfärbung, dass hier die Faser nie den Farbstoff ganz der Flotte entzieht, sondern dass stets ein Theil des Farbstoffs in der Flotte gelöst zurückbleibt. Die Menge dieses gelöst bleibenden Farbstoffs richtet sich nach dem Lösungsvermögen der Flotte und der Menge der hineingebrachten Faser. Durch Hinzufügen alkalischer Salze wird das Lösungsvermögen der Flotte herabgedrückt, so dass also mehr Farbstoff aufgenommen werden kann. Deshalb färbt man bei der substantiven Baumwollfärbung im alkalischen Seifenbade der Salzfarben.

Bei gleicher Farblösung, aber ungleicher Anordnung der

Membranporen im Substrat muss nun nach den Gesetzen der Endosmose, selbst bei im Uebrigen überall gleicher chemischer Beschaffenheit dieses Substrats, eine Differenz in der Schnelligkeit und Intensität der Färbung sich bemerkbar machen. Die färbbaren Substrate der Histologie sind aber solchen ungleichporigen Membranen vergleichbar, da sie z. B. basophile Kerne verschiedenster Valenz und Dichte, Granula, Plastinsubstanzen etc. enthalten.

In der Regel werden sich Imbibitions- und Diffusionserscheinungen gleichzeitig bemerkbar machen. Zuerst tritt eine Imbibition mit der Farblösung, d. h. eine Quellung des vorher relativ wasserarmen Gewebes ein. Dadurch werden die Anordnung der Interstitien und besondere trennende Membranen in einigen Theilen ein intensiveres Eindringen, also auch ein intensiveres Färben möglich machen. Desgleichen müssen sich in demselben Maasse Differenzen in der Concentration zwischen der gesammten bereits aufgenommenen inneren Farblösung und der von aussen her nachdringenden einstellen.

Wie sehr die Differenzen in der Intensität der Färbung auf Art und Anordnung der Intermicellarräume beruhen, lässt sich durch folgenden Versuch illustriren. In Farblösungen eintauchende capillare Substanzen, wie Fliesspapier, heben die verschiedenen Farbstoffe, je nach ihrem Diffusionsvermögen, verschieden hoch und bewirken auf diese Weise bisweilen eine Trennung, eine Capillaranalyse der einzelnen Farbstoffe aus Gemischen. Umgekehrt haben wir gesehen, dass die physikalische Election eines Farbstoffes Substraten verschiedener Porosität gegenüber auf der Congruenz zwischen der Porenweite des Substrats und dem Molecularvolumen beruht. Grossporige Materie wird durch dunkle grossmoleculare Farbstoffe physikalisch echter gefärbt als durch kleinmoleculare. Ein weites Filter retinirt aus einer blaurothen Mischung den blauen Farbstoff, ein enges Filter den rothen. Weitporige Substrate sind cyanophil, engporige erythrophil. Lässt man ferner nun eine Methylviolettlösung auf Quarzpulver einwirken, so heftet der Farbstoff dem Quarz so fest an, dass er sich auch durch längeres Auskochen nicht entfernen lässt. In diesem Fall haften die Farbstofftheilchen unbedingt in den Poren der Quarzkörner, so dass es sich sicher

um bloss mechanische Absorption seitens des capillaren Materials handeln muss, so dass man also Methylviolett aus Farbgemischen durch eine Art Absorptionsanalyse trennen kann. Es ist klar, dass bei derartigen mechanischen Momenten, welche auf dem Wege der Capillarität Farbstoffe den Farblösungen entziehen, die angedeuteten Differenzen in der Intensität der Färbung dadurch verstärkt werden können, dass gewisse Gewebselemente gewisse durch Absorption der Lösung entzogene Farbmoleküle mit der Kraft der Oberflächenattraction fester physikalisch binden wie andere.

Imbibition, Endosmose, Absorption und Flächenattraction zusammen bewirken also nicht einfach eine Aufnahme von Farblösung in die Gewebe, sondern gleichzeitig eine ungleichartige Festhaltung derselben. Würde der Färbeact lange genug dauern, so müsste schliesslich bei rein physikalischer Bindung der Farbstoffe das ganze Gewebe diffus in der Farbe der von aussen eindringenden Lösung gefärbt werden, selbst wenn diese ein Farbgemisch ist. Nach eingetretener diffuser Färbung durch rein physikalische Bindung würden sich dann aber die Farbstoffe bei Einwirkung von Lösungs- und Entfärbungsmitteln wieder in umgekehrter Reihenfolge aus dem Gewebe entfernen lassen (Differenzirung).

Physikalische Eärbungen sind meist nicht waschecht, sondern gewöhnlich durch die Lösungsmittel der betreffenden Farbstoffe auswaschbar. Bei rein physikalischer Färbung kann demnach eine relativ dauerhafte Färbung nur auf zwei Wegen durch Unterbrechung der Färbung erreicht werden, erstens, wenn man bei dem Anfärben nach Erreichung gewisser gewünschter Stadien die Färbung unterbricht und so die diffuse unechte Ueberfärbung verhütet, oder wenn man nach maximaler Ueberfärbung das Gewebe wieder durch Lösungsmittel entfärbt, aber diese Entfärbung nicht zum äussersten Ende führt, sondern in einem gewünschten Stadium unterbricht. Hierbei ist zu bemerken, dass die Tinctorialkraft der Farbstoffe, bezw. ihre Löslichkeit verschiedenen Extrahentien gegenüber eine specifische ist.

Physikalische Verbindungen vollziehen sich nach veränderlichen Verhältnissen, und die Intensität der Färbung wechselt mit der Intensität der Farblösungen und der Dauer ihrer Ein-

wirkung (s. o. S. 193), während chemische Verbindungen constant sind und nach der Sättigung der Affinitäten eine ein für allemal gegebene äusserste Grenze haben. Man muss deshalb, um gute chemische Färbungen zu erzielen, bei progressiver Färbung stark verdünnte Lösungen langsam einwirken lassen. Im anderen Fall regressiver Färbung, wo man entfärbt, kann man ruhig erst mit concentrirten Lösungen überfärben, oder man setzt diesen, um eine Ueberfärbung überhaupt zu vermeiden, selbst sogleich ein Entfärbungsmittel zu. Physikalische Entfärbungsmittel sind einfache Lösungsmittel der Farbstoffe, chemische Entfärbungsmittel aber bewirken ausserdem noch chemische Umsetzungen und Zersetzungen.

Eine chemische Färbung braucht weder physikalisch noch chemisch absolut echt zu sein; sowohl mit Thionin wie mit Methylgrün erhält man chemische Kernfärbung, aber nur erstere ist physikalisch (Alkohol) und auch ziemlich säureecht. Ebenso ist die Färbung basophiler Kerne mit sauren Farbstoffen als auf chemischer Bindung beruhend anzusehen; während dieselbe aber mittels gruppenarmer Pikrinsäure oder Orange recht unecht ist, ist sie durch Eosin, Bordeaux, Indulin und Aurantia ziemlich wasser-, glycerin- und seifenecht; die adjective, also doch auch chemische Kernfärbung mit Alauncarmin ist sogar der Salzsäure gegenüber refractär. Eine physikalische Färbung braucht nicht stets physikalisch unecht zu sein, kann sogar recht säureecht sein, wie die Färbung des Quarzes mit Methylviolett beweist.

Schon in den Capiteln III und IV haben wir bereits ausgeführt, dass bei ein und derselben Farblösung die Objecte je nach der Vorbehandlung sich verschieden färben, wobei allerdings auch gewisse Arten der Fixation chemisch die Affinität der Gewebe alteriren, indem sich neue chemische Verbindungen bilden, welche mit dem Farbstoff echte chemische Vereinigungen eingehen.

Wir hatten ferner ebenfalls erörtert, dass die blosse Auswaschbarkeit der Farbstoffe durch deren Lösungsmittel noch kein zwingender Beweis für physikalische Bindung ist, da ja auch bei chemischer Bindung die im Gewebe gebildeten gefärbten chemischen Verbindungen in den angewandten selbst bloss

sirende Gruppen, also bei grossem Molekül und ausgesprochener Farbstoffnatur nur schwachen chemischen Charakter, so färbt er mittelweitporige amphophile Materie relativ physikalisch echt, aber chemisch ebenso unecht, wie gruppenarme Farbstoffe. Hat der Farbstoff viele gleichartige Gruppen, also starke Farbstoffnatur (grosses Molekül) und stark ausgesprochenen chemischen Charakter, so färbt er auf jeden Fall relativ säureecht; es besteht bei allen basischen und sauren Farbstoffen chemische und auch, mit Ausnahme der Sulfofarben, physikalische Echtheit. Die chemische Echtheit ist aber grösser, wenn der Charakter des Farbstoffs den prävalirenden Gruppen der amphophilen Materie adäquat ist, geringer, wenn er entgegengesetzt ist.

Hat also umgekehrt, wie im letzten Fall, das Gewebe zu schwache chemische Affinität für den betreffenden Farbstoff, so ist die Färbung ebenfalls mehr weniger unecht und oft schon durch Wasser dissociirbar. Durch Beizung wird genügend starke Affinität verliehen und hochgradig physikalisch echte und chemisch echte, auf jeden Fall säureechte Färbung gewährleistet. Ebenso kann, auch wenn das Gewebe ausreichende Affinität für eine chemisch ziemlich echte substantive Färbung mit dem betreffenden Farbstoff besitzt, also Chromatophilie des Gewebes und Charakter des Farbstoffs adäquat und entsprechend sind, durch Beizung noch grössere Echtheit erzielt werden.

Mit andern Worten: Ein Monamidofarbstoff färbt auf jeden Fall sehr schwach, da auch die Substrate nur einen temperirten, also ziemlich schwachen chemischen Charakter haben. Durch Zufügung einer Beize zum Substrat wird die Färbung indess auch nur wenig besser. Besser gelingt die substantive Färbung mit einem starken Farbstoff, besonders wenn die Chromatophilie des Substrats seinem Charakter entspricht. Noch haltbarer wird die Färbung hierbei, wenn das Substrat vorher gebeizt war. Ein Triamidofarbstoff färbt also auf jeden Fall besser als ein Monamidofarbstoff sowohl substantiv wie adjectiv, sowohl oxyphile wie basophile Materie. Die Färbungen des Monamidofarbstoffes sind ebenso wenig haltbar, wie seine Salze leicht dissociirbar sind. Die Verbindung eines basischen Farbstoffs mit amphophil-oxyphiler Materie ist ebenso wenig stabil,

wie die salzartige Verbindung der freien Rosolsäure mit Salzsäure zu einem lockeren leicht dissociirbaren Farbsalz.

---

§ 4. Die bei der Färbung mitspielenden physikalischen Factoren.

Man hat gegen eine einseitig chemische Theorie geltend gemacht, dass die Farbstoffaufnahme, also die chemische Bindung der färbenden Principien, nicht nach dem Gesetz der chemischen Aequivalente erfolgt. Wenn man den Begriff der chemischen Verbindungen auch auf gewisse Legirungen und Lösungen chemischer Körper in Flüssigkeiten ausdehnt, so ist dieser Einwand belanglos.

Aber es bedarf gar nicht einer solchen negativen und indirecten Beweisführung. Es existiren hinreichend positive Thatsachen, welche für die Mitwirkung physikalischer Vorgänge beim Färbeact herbeigezogen werden können.

Während wir nämlich in Voranstehendem nur zeigen wollten, dass auch chemische Processe bei der Färbung eine Rolle spielen dürften, sollte natürlich die Mitwirkung physikalischer Vorgänge keineswegs in Abrede gestellt werden.

Wie sehr physikalische Factoren, speziell der physikalische Zustand der Gewebe auf Verlauf und Ausfall der Färbung von Bedeutung ist, haben wir schon in Capitel III nachdrücklich betont. Wir haben daselbst gezeigt, dass zum Zustandekommen einer Färbung überhaupt erstens einmal der Farbstoff wasserlöslich, dann aber auch das Gewebe einen gewissen Wassergehalt und eine gewisse Porosität haben muss. Aenderungen dieser Porosität und dieses Wassergehalts ändern die physikalische Echtheit, Intensität und physikalische Election der Färbung. Während also die histologische Färbung in erster Linie einer chemischen Salzbildung vergleichbar ist, greifen im Einzelnen die physikalischen Gesetze über Lösungen, Diffusion, Osmose und Filtration Platz, und beeinflussen in quantitativer und gradueller Hinsicht das Färberesultat. Bevor die Farbstoffmoleküle sich mit den Gewebsmolekülen chemisch verbinden können, müssen sie durch die Poren der Membranen an sie herangetreten, d. h. in die capillären Interstitien hineingelangt sein. Ein Beispiel möge noch zur besonderen Illustration angeführt sein. Ein natürliches feuchtes Gewebsstück färbt sich wenig oder gar nicht, während im Grossen und Ganzen das durch Chemikalien oder

Spiele sind. Hier scheinen nur die physikalisch absolut unechten Färbungen auf äusserst lockerer Oberflächenabsorption zu beruhen, sei es, dass die Poren zu weit, sei es, dass sie zu eng für den betreffenden Farbstoff sind. Alle anderen Färbungen aber beruhen auch auf chemischer Bindung und brauchen als solche keineswegs einen hohen Grad chemischer Echtheit zu besitzen, sondern können unter Umständen selbst nur einen geringen Grad physikalischer Waschechtheit aufweisen.

Eine scheinbare Ausnahme scheint die Baumwolle zu bilden, bei der bislang chemische Gruppen noch nicht nachgewiesen werden konnten. Sie besitzt physikalische Imbibilität, wie die Färbung mit den substantiven Baumwollfarben beweist, indessen ist nicht gesagt, dass diese Färbung eine lediglich physikalische Bindung voraussetzt, wenn schon diese Farbstoffe, ähnlich wie Alauncarmin, nicht dissociirt werden. Den üblichen basischen und sauren Farbstoffen gegenüber verhält sie sich völlig indifferent, etwa so wie sich umgekehrt Indophenolblau indifferent den animalen Fasern gegenüber verhält, ein Beweis zugleich, dass die Baumwolle die Salzfarben nicht bloss physikalisch bindet, weil sie dann ja doch alle andern Farbstoffe auch aufnehmen müsste. Die Salzfarben verbinden sich vielmehr in ähnlicher Weise chemisch mit der Baumwolle, wie dieses die Gerbsäure thut, und zwar die basischen Salzfarben ebenso wie die sauren, denn auch erstere dienen als Beizen für nachfolgende basische Farbstoffe, was bekanntlich basische Metalloxydbeizen im Allgemeinen nicht thun. Man darf aber nicht sagen, dass die Baumwolle etwa neutrale Gruppen enthielte (ebensowenig wie Indophenolblau ein neutraler Farbstoff ist), weil bei der substantiven Baumwollfärbung nicht die freie Farbsäure, sondern das ganze abgesättigte Farbsalz aufgenommen wird; wenigstens färbt sich Baumwolle nicht mit neutralen Farbstoffen, ist also keineswegs neutrophil. Sie muss vielmehr, ähnlich wie Wolle, als Amidocarbonsäure, ein in sich neutraler chemischer Körper sein, der sich sowohl mit Gerbsäure, wie mit Metallbeizen, mit basischen und sauren Salzfarben verbindet. Ebensowenig darf man die Salzfarben als neutrale Farbstoffe bezeichnen. Dass die Baumwolle chemische Kräfte ausübt, wird deutlich manifestirt durch ihre Beizung mit Metallsalzen. Behandelt man mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so

wird selbiges zersetzt und die Faser hält 0,3 pCt. Eisenoxyd zurück, die durch Wasser nicht entfernt werden können.

Interessant ist ferner die Thatsache, dass Baumwolle, wenn man sie durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Chlor (Chlorkalk), Chromsäure etc. oberflächlich in Oxycellulose verwandelt hat, infolge der nunmehr erworbenen sauren Eigenschaften die Fähigkeit besitzt, basische Farbstoffe ohne Beize zu fixiren, ähnlich wie Oxyde von Schwermetallen bekanntlich saure Farbstoffe binden. Die Oxycellulose verhält sich somit wie gegerbte Baumwolle. Andere Pflanzengewebe, wie Jute (Bastfaser von Corchorusarten) besitzen in Folge ihres Gehaltes an incrustirenden Substanzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe direct zu fixiren. Gewisse basische Farbstoffe sind im Stande, auch gallertartige Kieselsäure, Kieselguhr und präcipitirten Schwefel direct anzufärben, wovon man bei der Anilingrünfärbung Gebrauch macht (s. o. S. 105). In diesem Fall wirkt der Schwefel aber nicht wie eine echte Beize, indem es mit der Farbbase eine chemische Verbindung, einen Lack bildet, sondern übt nur eine sehr innige mechanische, hochgradige, resistente Oberflächenattraction aus.

Somit dürfte der Färbeact sich in der Weise vollziehen, dass die eigentliche histologische und technologische Farbstoffbindung in qualitativer Hinsicht wesentlich als auf gegenseitiger chemischer Bindung der verschieden gearteten Moleküle beruhend anzusehen ist, während die mannigfachen Grade und Differenzen in der physikalischen Echtheit, der Intensität und physikalischen Election eines gefärbten Präparats, sowie die künstlichen Abänderungen dieser Intensität, Echtheit und physikalischen Election auf der verschiedenen primären oder acquirirten Form und Anordnung der Gewebsmoleküle und Micellarinterstitien, resp. den Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffe, d. h. der Grösse ihrer Moleküle beruhen.

Bevor zwischen den Gewebsmolekülen und den Molekülen des Farbstoffs eine chemische Relation zu Stande kommen kann durch Dissociation des Farbstoffs und Bindung seiner in Freiheit gesetzten Principien seitens der Gewebsmoleküle, die um so inniger, um so chemisch echter sein wird, je conträrer in elektrochemischer Hinsicht diese beiderseitigen Moleküle ihrer

Art nach sind, muss die Farbstofflösung an die Gewebsmoleküle erst herangetreten sein, ein Vorgang, der in seiner Intensität und Schnelligkeit beherrscht wird von den molecular-physikalischen Gesetzen der Diosmose und Filtration. In die Capillarräume der wasserhaltigen porösen Gewebe hinein geht demnach ein Diffusionsstrom der gefärbten wässrigen Farblösung. Derselben entziehen durch Oberflächenattraction die Gewebsmoleküle den Farbstoff und schlagen ihn auf sich nieder. Die moleculare Verbindung des Farbstoffs mit dem Wasser etc. wird getrennt, indem die anziehende Kraft der Moleküle über die zurückhaltende und extrahirende (lösende) Kraft des Wassers obsiegt. Alsdann wird der aus der Lösung, dem flüssigen Menstruum befreite Farbstoff von den Gewebsmolekülen chemisch dissociirt, und dann das aus dem Farbsalz befreite färbende Princip mit dem Gewebe von Neuem chemisch verbunden. Auch hier überwiegen die trennenden und bindenden chemischen Kräfte des Gewebs über die bindenden und lösenden (differenzirenden) chemischen Kräfte der in den Farbsalzen vorhandenen Säuren und Alkalien. Hierdurch erhält das hindurchfiltrirende Waschwasser die durch die Dissociation losgetrennte Lauge oder Säure; gleichzeitig ist durch die Ausfällung und Niederschlagung des meisten Farbstoffs aus der Lösung die Lösung innerhalb des Gewebes farbstoffärmer geworden, als die von aussenher nachdringende Lösung ausserhalb des Gewebs noch ist. Es erfolgt daher ein Nachströmen des Diffusionsstroms so lange, bis die Differenz des Gefälles nivellirt ist, d. h. die Flüssigkeit innerhalb der Gewebsporen ebenso viel gelösten Farbstoff enthält, als die äussere Umgebung. Da nun aber inzwischen, je nach der farbstoffspeichernden Capacität der Moleküle (d. h. wenn ein Gewebsmolekül mehr Farbbasenmoleküle verankert, als ein Säuremolekül im Farbsalz, bezw. wenn das Substrat mehr saure Moleküle oder Gruppen enthält, als Säuremoleküle in der Farbstofflösung vorhanden sind), letztere der Flüssigkeit schon eine grosse Menge Farbstoff entzogen und auf ihre Oberfläche niedergeschlagen haben, so kann der Vorrath von Farbstoff im Innern des Gewebs, d. h. der Farbstoff in der Lösung der Capillarlumina plus dem Farbstoff auf der Oberfläche der Capillarwandungen, absolut ein viel grösserer sein, als es der Farbstoffvorrath in der äusseren

Farblösung ist (s. folg. S.). Es ist klar, dass je mehr dieser Diffusionsstrom beschleunigt wird, sei es durch erhöhte Temperatur, sei es durch erhöhte Concentration (osmotischen Druck) der Farblösung, dass um so energischer und um so schneller die Färbung sich vollzieht. In derselben Zeit wird von zwei gleich gebauten homologen Substraten derjenige intensiver gefärbt erscheinen, dessen Micellen in der Zeiteinheit die grössere Zahl von Farbstoffmolekülen passirt hat (s. S. 129).

---

§ 5. Witt's Hypothese.

Auffällig ist der Umstand, dass die gefärbte Faser nicht die Farbe des festen, sondern diejenige des gelösten Farbstoffs annimmt. Fuchsin zeigt in trockenem Zustande grüne Farbe mit Oberflächenglanz; die gefärbten Gewebstheile sind roth. Mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt die gleiche Fluorescenz wie die alkoholischen Lösungen dieses Farbstoffs. Lässt man aber eine solche alkoholische Rhodaminlösung verdunsten, so bleibt ein dünner Belag des Farbstoffs auf dem Glase in feinster mechanischer Auflagerung zurück, der rothbraun ohne Spur von Fluorescenz erscheint.

Wir hatten schon erwähnt, dass bei Anwendung von Lösungen farbloser Carbinolbasen die Färbung durch Salzbildung mit der Gewebssäure entsteht, also ein chemischer Vorgang anzunehmen ist, der in gleicher Weise auch bei Anwendung von gefärbten Farbsalzen statthaben muss. Mit anderen Worten: Färbt man mit farblosen Carbinolbasen, so tritt nicht nur Färbung ein, sondern eine Färbung von der Nuance des gelösten Farbsalzes.

Schliesslich sahen wir, dass die Gewebsfaser sich nicht einfach mit der hineindiffundirten gefärbten Farbsalzlösung imbibirt, denn dann müsste sie den Farbstoff zuletzt in der gleichen Concentration enthalten wie die Farbflotte, sondern dass sie letzterer den Farbstoff so stark entzieht, dass sie ihn am Ende der Ausfärbung in höherer Concentration enthält, oder gar ihn der Lösung fast vollständig bis zur Entfärbung entzieht. Diese Erscheinung tritt, nach unserer Erklärung, dann ein, wenn das Substrat mehr farbstoffbindende Moleküle besitzt, als Farbstoffmoleküle in der (verdünnten) Farblösung vorhanden sind.

Wie also die chemische Farbsalzbildung bei der Färbung nicht ohne Weiteres nach dem Gesetz der einfachen Proportionen

sich zu vollziehen scheint, so auch die physikalische Imbibition nicht nach den einfachen Gesetzen der Diosmose.

Neuerdings hat nun O. N. Witt für den Färbungsprocess eine geistvolle Analogie angegeben, die alle diese Erscheinungen aufs Beste erklärt. Er fasst eine Färbung als auf „starrer Lösung" beruhend auf, wobei die Lösung auch als chemische Verbindung im weiteren Sinne zu gelten hat. Er geht dabei von der Annahme aus, dass die Färbungsvorgänge Lösungserscheinungen sind, bei denen feste Körper nicht nur in einer Flüssigkeit, sondern auch in anderen festen Körpern sich lösen lassen, etwa wie bei gefrorenem Fruchtsaft oder bei Metalloxyden im erstarrten Glasfluss. Etwas Aehnliches sind ja auch die Legirungen, bei denen, ebenso wie bei Lösungen, die Mischung resp. die chemische Vereinigung zweier Körper nicht nach dem Aequivalentgewicht erfolgt. Auch die Krystalle vieler Salze könnten als Beispiel dienen, die, obwohl dem festen Aggregatzustand angehörig, doch, in Folge intramolecularen Krystallwassers, die Farbe der Salzlösung aufweisen (Kupfervitriol). Hiernach wären die substantiven Färbungen stets starre Lösungen. Witt vergleicht den Färbeprocess, speciell das Entfärbtwerden einer fluorescirenden Farbstofflösung durch einen sich dabei fluorescent färbenden Wollstrang mit dem Ausschütteln wässriger Lösungen eines Stoffes (etwa Jod) durch Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder andere in Wasser unlösliche Lösungsmittel. Die Färbung der Wolle wäre dann also eine „Lösungserscheinung", bei der die Faser den Farbstoff leichter „löst" als Wasser und ihn daher dem letzteren entzieht. Die Löslichkeit eines lösbaren Körpers ist nämlich je nach dem lösenden Menstruum verschieden, und ebenso ist die Aufnahmecapacität eines lösenden Körpers für verschiedene lösliche Körper verschieden, und wird durch den specifischen Lösungscoefficienten bestimmt. Wo also Färbung eintritt, würde die Faser den höheren Lösungsexponenten haben als Wasser. In den Fällen, wo das Wasser den höheren Lösungscoefficienten hat als die Faser, muss das Lösungsvermögen des Wassers, soll anders Färbung eintreten, durch Zusätze gewisser Substanzen (Aussalzen) vermindert, oder aber die Lösungsfähigkeit der Faser, wie die der Baumwolle durch Chlor und Gerbsäure, erhöht werden. Bei

solchem Ausschütteln wird bisweilen, ebenso wie wir dies bei der Färbung mit Amidosulfosäuren sahen (s. o. S. 43), gleichfalls die sich färbende chloroformige oder ätherische Lösung eine andere Farbe zeigen als die färbende und sich selbst dabei entfärbende wässerige Lösung. Auf diese Weise könnten denn auch die adjectiven Färbungen und nicht zum wenigsten grade die polygenetischen erklärt werden, die in jedem Lösungsmittel (Chrombeize, Eisenbeize, Alaunbeize) einen anderen Farbenton zeigen, ohne dass bei dem dunkleren Lack das Mol.-Vol. unbedingt grösser zu sein brauchte, als bei dem helleren (s. o. S. 254). Während also die uneigentlichen chemischen Beizen die Dissociation der Farbsalze besorgen, bezw. das Dissociirungsvermögen der Faser erhöhen, liefern die echten Beizen der Faser die chemische Affinität zu einer stabilen Farbstoffbindung. Es werden dabei nicht eigentlich die Farbstoffe in einen unlöslichen Zustand, sondern in den Zustand der starren Lösung übergeführt; es wird weniger das Lösungsvermögen der Flotte herabgedrückt, als vielmehr das Lösungsvermögen der Faser erhöht. Alkalische Salze wirken demnach bei basischen Farbstoffen nicht ganz ebenso als bei Salzfarben. Erstere dissociiren sie auch, nachdem sie sie in Schwebefällung versetzt haben, letztere, die unzersetzt gebunden werden, sind nur in Salzwasser weniger löslich als in reinem Wasser. Dass die echten Beizen die färbenden Principien nicht nur chemisch binden, sondern wie ein Lösungsmittel zugleich lösen, zeigen am besten die obligaten wasserunlöslichen Beizenfarben (s. S. 237). Dieselben gelangen in wässriger Lösung nicht in die Poren des Substrats hinein, sondern nur in einer Suspension aufgeschwemmt, werden innerhalb der Poren aber von den gebeizten Gewebsmicellen chemisch gebunden und zu einem gefärbten Lack „gelöst", ebenso wie Hämatoxylin mit Alaun eine lösliche Verbindung giebt. Ebenso ist die Verbindung des schwer löslichen farblosen Rosanilin mit der Faser vergleichbar ihrer Auflösung in einer Säure. Beim Entfärben unechter Färbungen hat das Entfärbungsmittel den höheren Lösungscoefficienten als die Faser (s. o. S. 119, 307).

Das Binden einer freien Farbbase in Wasser, Salzsäure, Gerbsäure, Gewebssäure zu einer gefärbten Verbindung (Farb-

stoff, Lack, substantive Färbung) ist also gleichzeitig eine Lösungserscheinung; bezw. gefärbte Farblösungen beruhen auf chemischen Bindungen. Somit wäre das Entfärben durch Säuren ebenso wie das Entfärben durch Wasser und Alkohol eine Lösungserscheinung; Wasserlöslichkeit und chemische Unechtheit wären principiell nicht verschieden; schwer wasserlösliche, obligate Beizenfarben färben die Metalloxydbeize an, indem sie dabei in starre Lösung übergehen.

Schluss.

Rückblick und Zusammenstellung der wichtigsten Hauptthatsachen der allgemeinen theoretischen Farbchemie.

[Cap. I, II.] Farbkörper sind gefärbte und färbende aromatische Kohlenwasserstoffe, die meist auch Sauerstoff oder Stickstoff oder beides enthalten. Ihr wesentlichster Farbe verleihender Bestandtheil ist der Farbbildungskern, die chromophore Gruppe, ein mehrwerthiger, zur Basicität oder Acidität inclinirender ungesättigter Atomcomplex, der nach Aufnahme von Wasserstoff sein Farbbildungsvermögen einbüsst. Mehr oder minder gefärbte Körper, die nur das Chromophor enthalten, heissen Chromogene, welche färberisch inactiv sind. Damit diese in Stand gesetzt werden, ihre Färbung auch anderen Körpern mitzutheilen, ist das Hinzukommen einwerthiger Radicale, haptophorer Seitenketten erforderlich, die die Verankerung mit den Färbesubstraten vermitteln. Da auch diese Gruppen entweder basischer Natur sind, wie die Amidogruppe, oder sauer, wie die Oxygruppe, und somit die im Chromophor liegende Tendenz verstärken, nennt man sie Auxochrome. Ohne Auxochrome kein Farbstoff. Ausser den Auxochromen können facultativ auch noch andere saure salzbildende Gruppen in einem Farbstoff vorhanden sein, welche allein indess nie ein Chromogen zu einem Farbstoff machen können, sondern stets nur zu einem amidirten oder hydroxylirten Chromogen, d. h. einem fertigen Farbstoff, hinzutreten; es sind dies die NO_2-, die COOH-, die HSO_3-Gruppe.

Je nach der Wirkung dieser basischen oder sauren Gruppen entstehen nun im Verein mit dem Chromophor Farbbasen oder Farbsäuren. Dieselben kommen meist frei als solche im Handel nicht vor, sondern nur als basische oder saure Farbstoffe. Erstere sind die einsäurigen (essig-salpetersauren etc.) Salze der Farbbasen, letztere die Alkalisalze von Farbsäuren. Die Bezeichnung des Farbstoffs ist also von dem in ihnen enthaltenen Farbkörper, dem färbenden Princip, hergenommen. Ausserdem kann man sich künstlich im Handel nicht vorkommende neutrale Farbstoffe, d. h. farbsaure Farbbasen herstellen. Die Farbsalze sind viel leuchtender gefärbt und leichter löslich als die freien Farbkörper, bisweilen sind sogar die freien Farbbasen (Carbinolbasen) völlig ungefärbt. Durch Reduction mittels nascentem Wasserstoff werden die Farbkörper in ungefärbte Leukokörper verwandelt, welche sich durch Oxydation wieder in die Farbbasen zurückführen lassen. Da die Leukobasen meist um 2 Wasserstoffatome reicher sind als die Farbbasen, lässt sich schliessen, dass die Bindung der farbgebenden chromophoren Gruppen in der Weise statthat, wie bei den Sauerstoffatomen des Chinons.

Es sind nun basische Farbkörper alle Amidokörper, ferner die Amidooxykörper und Amidocarboxylkörper bei basischem Chromophor. Farbsäuren sind dagegen alle Nitro- und Sulfokörper, sowie alle Oxy- und Oxycarbonkörper, ferner die Amidooxykörper und Amidocarbonkörper mit saurem Chromophor.

Die gefärbten Kohlenwasserstoffe, soweit sie käufliche und praktisch verwerthbare Farbstoffe sind, sind also salzartige, wasserlösliche krystalloide Verbindungen färbender Principien mit färberisch-indifferenten anorganischen oder organischen Säuren, resp. anorganischen Alkalien. Die färbenden Principien, die selbst oft gar nicht, meist weniger gefärbt und schwerer wasserlöslich sind als die Farbsalze, im Uebrigen aber in gleicher Weise färben wie diese, müssen nothwendig, wenn anders sie färben und mit Säuren oder Alkalien Farbstoffe bilden sollen, elektrochemisch differenten Charakter haben. Nach der Art dieses Charakters und je nach den Gruppen, welchen derselbe

zu verdanken ist, kann man zwei Hauptarten von Farbstoffen unterscheiden:

1. Die Chromoamine oder Farbbasen (Carbinole), die mit Säuren basische Farbstoffe geben. Sie enthalten das Chinonimid als chromophore und zugleich salzbildende Gruppe, die die Vermittelung mit der Faser vollzieht, resp. an die sich der Säurerest bei der Farbsalzbildung anlagert, und eventuell eine oder zwei weitere Amidogruppen als Auxochrome.
2. Die Chromophenole oder primären Farbsäuren, die, mit Ausnahme der Nitrophenole, im Handel meist als solche, unverbunden mit Alkalien, existiren. Hierzu gehören die Rosolsäure, die Alizarine, die natürlichen Farbhölzer, die Nitrosophenole und allenfalls auch die Nitrophenole oder reinen Nitrofarben. Sie enthalten die Chinongruppe als Chromophor und ein oder zwei Hydroxyle (bei den Chinonoximen die NOH-Gruppe) als salzbildende und auxochrome Gruppen.

   Allein bei den Nitrophenolen ist die Nitrogruppe zugleich salzbildende und chromophore Gruppe.

Ausserdem giebt es

3. Secundäre Farbsäuren, wie die Carboxyl-, Sulfo- und uneigentlichen Nitrofarben, die in zwei Unterabtheilungen zerfallen, je nachdem nämlich diese salzbildenden Gruppen zu den Farbstoffen sub 1 oder sub 2 hinzutreten. Die secundären Farbsäuren existiren sämmtlich als Salze in Verbindung mit Alkalien, d. h. als saure Farbstoffe. Bei den uneigentlichen Nitrofarben ist die Nitrogruppe nur salzbildend, nicht farbbildend, wie bei den eigentlichen primären Nitrophenolen; selbstredend können allein sie nicht aus primären Nitrophenolen entstehen.

Die basischen Farbstoffe (1), fast sämmtlich in Alkohol löslich, geben mit concentrirten Salzlösungen und Kalkverbindungen Niederschläge, mit sauren Farbstoffen, namentlich Nitrophenolen, wie Picrinsäure, schwer lösliche Verbindungen (neutrale Farbstoffe), mit Gerbsäure Lacke. Will man zur substantiven Färbung also recht viel Farbstoff in Wasser lösen und ist

das Wasser kalkhaltig, so muss man etwas verdünnte Essigsäure zufügen; will man umgekehrt die Löslichkeit herabsetzen, das Lösungsvermögen des Wassers niederdrücken, so füge man Salze (Glaubersalz, Alaun) hinzu (Aussalzen). Soweit die Farbbasen Ammoniumbasen sind, geben sie mit Chlorzink und Platinchlorid lösliche Doppelverbindungen.

Sie färben substantiv Wolle, noch besser aber die stärker gesäuerte Seide. Zur substantiven Färbung kann man nur wässrige Lösungen der Farbstoffe benutzen, da der Färbungsact das Hineindiffundiren der Farblösung in das wasserhaltige Gewebe erfordert. Die substantive Färbung vollzieht sich daher um so leichter, je wasserlöslicher der Farbstoff ist, weshalb man auch nicht die schwer löslichen Farbbasen, sondern die besser löslichen Farbsalze verwendet. Baumwolle färben sie nur adjectiv nach Tanninfixation. Zur adjectiven Färbung der Wolle und Seide werden sie nicht verwendet.

Die primären Farbsäuren (2), mit Ausnahme der Nitrophenole, sind, wie alle ungebundenen färbenden Principien, schwer, zum Theil gar nicht wasserlöslich. Daher sind auch nur wenige von ihnen, wie die Rosolsäure, substantiv verwendbar, die meisten sind nur zur adjectiven Färbung benutzbar (obligate Beizenfarben), und zwar geben sie mit Metalloxydsalzen sowohl auf Baumwolle, wie auf Wolle und Seide Lacke.

Allein die primären Nitrofarbstoffe sind leicht lösliche, mehr weniger gelbe Salze und färben als solche substantiv, und zwar nur substantiv, Seide, besser noch die weniger gesäuerte Wolle im sauren Bade, nicht aber Baumwolle.

Die secundären Farbsäuren, soweit sie aus primären Farbsäuren (2) entstanden sind (3a), bilden sämmtlich mit Alkalien stark saure Farbstoffe. Sie färben daher ferner fast sämmtlich auch substantiv, besonders die Nitro- und Sulfoderivate, nur einige Oxycarbonfarben ziehen nur adjectiv auf Metalloxydbeizen (Gallocyanin, Brillantalizarinblau, Galleïn, Coeruleïn, Chromviolett, Salicylsäureazofarben). Während nämlich die Carboxylgruppe die Wasserlöslichkeit herabsetzt und die Fähigkeit der Hydroxylgruppe, mit Metallsalzen Lacke zu bilden, vermehrt, erhöhen die Sulfo- und Nitrogruppe die Wasserlöslichkeit, setzen das Lackbildungsvermögen herab, machen somit den Farbstoff

zur substantiven Färbung geeigneter und verleihen ihm zugleich, vielleicht weniger durch die starke Säuerung, als durch die besondere Art dieser sauren haptophoren Gruppen, Affinität zur Wolle, die er jetzt im sauren Bade färbt. Die Affinität eines Trioxyfarbstoffs zur Wolle ist jedenfalls relativ geringer als die eines Monosulfofarbstoffs, was aber nicht auf besondere Dichtigkeit der Wolle und dadurch bedingte grössere physikalische Molecularattraction zu beziehen ist.

Die secundären Farbsäuren, soweit sie aus Farbbasen (1) entstanden sind (3b), liefern mit Ausnahme einiger basischer Amidocarbonfarbstoffe (Rhodamin, Chromgrün, Prune, Coelestinblau) Farbstoffe ausgesprochen sauren Charakters. Als solche färben sie fast nur substantiv im sauren Bade Seide, besser noch Wolle. Allein der Tanninindigo und das Baumwollblau färben adjectiv auf Baumwolle nach Tanninfixation. Die basischen Amidocarbonfarben färben substantiv Wolle und Seide, Baumwolle adjectiv nach Tanninbeize, und schliesslich Wolle, Seide und Baumwolle adjectiv nach Metalloxydbeize.

Schliesslich existiren sowohl unter den basischen (1) wie den secundären sauren Farbstoffen (3a und 3b) solche, die eigenthümlicherweise eine besondere Affinität zur Baumwolle haben, so dass sie dieselbe nicht nur als basische Farbstoffe adjectiv nach Tanninbeize, als saure Oxycarbonfarben adjectiv nach Metallsalzbeize färben, sondern sämmtlich, namentlich die Sulfosäuren unter ihnen, sie auch substantiv zu färben vermögen, und zwar am besten im alkalischen Bade.

[Cap.III, IV.] Die salzbildenden Gruppen ertheilen also den Farbstoffen ausser einer bestimmten elektrochemischen Tendenz weiter noch andere specifische Eigenschaften. So erhöht die Sulfogruppe die Wasserlöslichkeit eines Farbstoffs. War der Farbstoff schon vorher wasserlöslich, so wird er es durch die Sulfurirung in noch höherem Grade, andernfalls wird ein unlöslicher Farbkörper durch die Sulfurirung zu einem löslichen. In Folge dessen ist die Echtheit der Färbung eines solchen Körpers eine relativ geringe. Im Gegensatz dazu erhöht die Carboxylgruppe die Echtheit der Färbung eines Körpers und macht ihn, ebenso wie die Oxy-

gruppe, befähigt, mit Metalloxyden Lacke zu bilden, eine Fähigkeit, die den Chromosulfosäuren im Allgemeinen abgeht.

Ausser dem chemischen Verhalten und dem damit zusammenhängenden Färbevermögen unterscheidet man nämlich an einem Farbstoff einmal selbstredend seine Nuance und dann seine Echtheit, welche beide Ausflüsse der chemischen Constitution sind. Schwache Chromophore erzeugen schwach gefärbte gelbliche Farbstoffe, farbstärkere Chromophore dunklere. Die einfachsten Farbkörper sind in allen Farbklassen mehr weniger gelb, gelbgrünlich, oder rothgelblich gefärbt. Durch Zunahme der (Amido-, Oxy-, Carboxyl- und Nitro-) Gruppen, einfache und vermehrte Alkylirung und Phenylirung derselben, verdunkelt sich die Nuance, bei den schwachen Chromophoren nur quantitativ, bei den farbstärkeren auch qualitativ, indem sie von grün oder roth nach violett und blau hin zunimmt. Nur die Zunahme und Vermehrung der Sulfogruppe beeinflusst die Nuance eines Farbstoffs nicht; ihre Zunahme setzt nur die Echtheit herab. Durch den einfachen Eintritt einer Sulfo- und Carboxylgruppe in das Molekül eines basischen Amido- oder sauren Oxyfarbstoffs wird die Nuance ebenfalls nicht geändert. Ebenso bleibt die Nuance meist im Wesentlichen dieselbe, wenn die Amidogruppe durch eine Oxygruppe substituirt wird.

Je schwerer löslich ein Farbstoff ist, desto echter seine Färbungen. Die substantiven Färbungen besitzen daher alle ihrem Wesen nach nur einen bedingten, relativ geringen Grad von Echtheit; manche sind nicht einmal wasserecht, nur die wenigsten aber sind fast absolut säureecht. Der Grad der physikalischen Echtheit ist Coeffect von der Löslichkeit des Farbstoffs (Moleculargrösse [= Zahl der Gruppen], oder auch specifische Art der Gruppen [Sulfogruppe, Carboxylgruppe]) und der Dichtigkeit des betreffenden Substrats.

Je grösser das Molekül des Farbstoffs ist, je dunkler seine Nuance, je stärker seine Farbstoffnatur, desto physikalisch echter seine Färbung (glycerinecht, anilinecht, alkoholecht, acetonecht etc.). Physikalisch am unechtesten färben die Sulfofarbstoffe, bei denen eben die Sulfogruppe die Wasserlöslichkeit der Farbstoffe bedingt, resp. durch ihren Eintritt erhöht, ihre

dadurch, dass sie die Bindung der in Freiheit gesetzten chemischen Principien ermöglichen oder verstärken. Damit ein Körper als echte Beize functionirt, ist Vorbedingung, dass er erstens mit den Farbstoffen innige chemische Vereinigung eingeht (Lacke bildet), und zweitens zur Gewebsfaser chemische Affinität offenbart. Die Beize wirkt nämlich nicht mechanisch, sondern chemisch vermittelnd; Gewebe + Beize + Farbstoff bilden als Tripelverbindung ein chemisches Individuum. Somit sind die Salzfarben, die basischen, noch besser aber die sauren, ebenso wie Gerbsäure, eine Beize auf Baumwolle für basische Farbstoffe. Als solche von der Faser aufgenommen, dissociiren sie das basische Farbsalz und binden die befreite Base. Aehnlich bildet in der Histologie die Picrinsäure und das basische Chlorhydrinblau eine Art Beize für basische Farbstoffe.

Wie das Zustandekommen einer Färbung überhaupt sowohl von physikalischen wie von chemischen Factoren abhängig ist, so beruht natürlich auch die Unechtheit einer Färbung ebenfalls sowohl auf physikalischen wie auf chemischen Factoren.

1. Unecht oder schwach fällt eine Färbung aus, wenn die Materie zu stark oder zu schwach für den betreffenden Farbstoff gedichtet ist. Man hilft diesem Uebelstand durch physikalische Eingriffe oder physikalisch wirkende Chemikalien ab (Hitze, Alkohol, Essigsäure, Chromsäure etc.).

2. Schwach ist eine Färbung ferner, wenn das betreffende Substrat zur Dissociation des Farbsalzes nicht im Stande ist. Hier fügt man uneigentliche chemische Beizen dem Farbbade hinzu.

3 Schwach ist eine Färbung, wenn dem Substrat die zur Farbstoffbindung ausreichende Affinität fehlt, ein Mangel, den man durch echte chemische Beizen beseitigt.

4. Schwach ist endlich eine Färbung, wenn umgekehrt der betreffende Farbstoff, womöglich auch noch in zu geringer Concentration angewendet, allzu schwach ausgesprochenen chemischen Charakter hat, also nicht viel wirksamer als ein indifferentes Chromogen ist. Solche Farbstoffe sind zwar sehr leicht dissociirbar, ihre Bindung ist aber dafür auch eine wenig stabile. Hier hilft selbst das adjective Verfahren nicht wesentlich, sondern man muss andere kräftigere Farbstoffe in hinreichender Concentration anwenden.

Demnach ist basisches Diamidotriphenylcarbinolchlorid (Malachitgrün), leicht dissociirbar,

färbt oxyphile Substrate substantiv säureunecht [besser färbt Triamidotriphenylmethanchlorid (Fuchsin)];

stärker färbt es substantiv basophile Substrate [besser Pararosanilinchlorid];

noch besser basophile Substrate adjectiv nach Gram [auch hier leistet Fuchsin Besseres];

am haltbarsten färbt es oxyphile Substrate adjectiv [am echtesten färbt Fuchsin oxyphile Substrate nach Gerbung derselben].

Es müsste nun mittelweitporige oxyphile Materie von dunklen Farbstoffen nur physikalisch, nicht chemisch echt, dagegen von hellen sauren Farbstoffen chemisch echter als von dunklen basischen gefärbt werden. Ist ein Substrat zu eng für einen Farbstoff, so dass derselbe in die Poren gar nicht oder nur wenig eindringen kann, so kann auch seitens der Gewebsmicellen keine chemische Action stattfinden. Es findet nur sehr oberflächliche Molecularattraction des unzersetzten Farbstoffs statt. Derselbe wird schon durch Wasser völlig ausgewaschen, indem das Wasser diese lockere Adhäsion mit Leichtigkeit überwindet. Es besteht totale physikalische Unechtheit.

Besteht eine weniger innige, aber chemische Verbindung, wie bei der Färbung prävalirend oxyphiler Materie mit basischen Farbstoffen, so ist diese Färbung meist nicht nur chemisch unecht, sondern wird auch schon durch physikalische Mittel dissociirt und das in Freiheit gesetzte chemische Princip gelöst und ausgewaschen. Auch bei der Entfärbung nämlich findet ebenso wie bei der Färbung erst Dissociation der Färbung durch Substitution der Gewebsbase oder Säure und dann Verbindung (Lösung) des befreiten färbenden Princips mit dem Extrahens (Wasser, Alkohol, Anilin, Säure) statt.

Schliesslich muss man auch annehmen, dass eine innige chemische Verbindung zwischen basophiler Materie und basischem Farbstoff, die einen gewissen Grad chemischer Echtheit haben dürfte, dann schon von physikalischen Extrahentien gesprengt wird, wenn die Materie zu weitporig ist, anderenfalls man annehmen müsste, dass es auch in diesem Fall gar nicht zur

chemischen Action gekommen ist, da die physikalischen Attractionskräfte, die ja vorher in Kraft treten müssen, zur Retention des Farbstoffs nicht ausreichten. Im Wesentlichen würde also ein chemisches Extrahens eine Färbung dissociiren, und mit dem befreiten färbenden Princip eine lösliche Verbindung bilden, ein physikalisches Extrahens aber nicht nur die Molecularattraction unechter physikalischer Färbungen trennen und den gelockerten Farbstoff auflösen, sondern auch unter Umständen eine chemische Verbindung trennen und das färbende Princip auflösen.

Wie das adjective Färben ein chemischer Process ebenso wie das substantive Färben ist, bei dem der Farbstoff Affinität zur Beize haben muss, so ist das Beizen selbst auch ein chemischer Process. Dies ist vielleicht weniger deutlich bei der Gerbsäure und den Salzfarben, die als solche von der Faser aufgenommen werden, als bei den basischen Beizen, die, ebenso wie basische Farbstoffe bei der substantiven und adjectiven Färbung, dissociirt werden, wobei nur das Metalloxyd als beizendes Princip aufgenommen wird. Nur leicht zersetzbare Verbindungen können von der Faser dissociirt werden, schwer zersetzbare Salze, wie sehr innig gebundene neutrale Farbstoffe, werden, ähnlich wie Alaunhämatoxylin, als solche von der Faser aufgespeichert.

Bei der Differenzirung einer singulären adjectiven Färbung wird durch das angewandte Extrahens (Beize, Säure, Alkohol etc.) entweder der Lack zersetzt, d. h. das färbende Princip vom beizenden Princip dissociirt, und dann, eventuell unter Salzbildug, gelöst, oder aber das beizende Princip vom Gewebe dissociirt, d. h. der ganze Lack gelockert, ab- und aufgelöst, je nachdem der Farbstoff mit der Beize, oder die Beize mit dem Gewebe nur wenig innig verbunden ist. Ersteres ist der Fall, wenn der Farbstoff zu schwachen chemischen Charakter hat oder der Beize gegenüber elektrochemischt nicht conträr genug ist, letzteres, wenn ebenfalls die Beize nur quantitativ die Chromatophilie des Gewebes verstärkt.

Wie bei der Entfärbung durch das Extrahens erst die Vereinigung zwischen Gewebe und färbendem Agens gesprengt und dann das befreite färbende Agens, meist unter chemischer

Salzbildung, gelöst wird, so werden bei der Färbung werden ebenfalls zuerst die Farbstoffmoleküle von den Molekülen des Lösungsmediums getrennt, d. h. der Farbstoff der Flotte entzogen, dann wird er dissociirt, und schliesslich das färbende Princip verankert. Nach der Färbung, d. h. der vollendeten extremen progressiven Ausfärbung, hat das Substrat der Farblösung von nur mittlerer Concentration oft fast sämmtlichen Farbstoff entzogen, so dass das mit Lösung imbibirte Gewebe den Farbstoff in höherer Concentration enthält, wie der das Gewebe imbibirende Diffusionsstrom. Es widerspricht dies scheinbar den Gesetzen der Diffusionserscheinungen und der Diosmose. Andererseits scheint diese Thatsache auch nicht ohne Weiteres für chemische Bindung zu sprechen, welche ja nach dem Gesetze der Aequivalentgewichte und ihrer Multipla erfolgen.

Da aber die Färbung nicht eine blosse Diffusionserscheinung ist, auch nicht bloss auf Diosmose beruht, sondern zum Theil einer Filtration oder intermicellaren Ausfällung des Farbstoffs vergleichbar ist, so kann die Farbstoffaufnahme nicht allein vom osmotischen Druck und der Concentration der Farblösung, bezw. den diosmotischen Aequivalenten abhängig sein, sondern es kommt ausser der Porosität, Dichtigkeit, Anordnung und Korngrösse des Substrats auch die Art seiner Micellen in Betracht. Sind in dem Substrat schliesslich mehr farbstoffbindende Moleküle vorhanden als Farbstoffmoleküle in der Farblösung, so wird das Substrat der Lösung allen Farbstoff entziehen.

Die Farbstoffaufnahme erfolgt daher also nach Maassgabe der specifischen Aufnahmefähigkeit des betreffenden Substrats für den betreffenden Farbstoff.

Wenn man weiter bedenkt, dass eine ungefärbte Carbinolbase sich nicht nur mit einem gesäuerten Gewebe zu einer Art gefärbten Salzes verbindet, sondern auch dem Gewebe die Farbe des gelösten, nicht die des trockenen Salzes ertheilt, so liegt es nahe, die Aufnahme und Bindung der Farbbasen seitens des Gewebes mit einer gleichzeitigen Lösungserscheinung zu vergleichen, zumal man ja auch Lösungen, ähnlich wie Legirungen,

als chemische Verbindungen im weiteren Sinne auffassen kann, die nicht dem Gesetz der Aequivalentgewichten unterworfen sind. So löst eine entfärbende Säure bei der Differenzirung eine gebundene Farbbase, so löst ein saurer Farbstoff im Ueberschuss einen neutralen Farbstoff auf, so löst eine Beize im Ueberschuss einen Lack, so löst eine Beize einen wasserunlöslichen obligaten Beizenfarbstoff, indem sie ihn gleichzeitig bindet und sich mit ihm färbt. Auch der in saurem Farbstoff gelöste neutrale Farbstoff ist eine chemische, wennschon sehr lockere und leicht zersetzliche Verbindung, und auch sonstige Lösungen, wie die des Jods im Jodipin, sind nicht mechanische Gemische, sondern sind als chemische, wenn auch lockere, wenig stabile Verbindungen anzusehen, ähnlich wie Kaliumamalgam, Phosphorkupfer, Aurinchlorid.

Es löst sich nun ein Körper, etwa Salz, in einem Menstruum nach Maassgabe seines specifischen Lösungscoefficienten für dieses Menstruum. Es löst sich ein solches in kaltem Wasser anders als in warmem, in Wasser anders als in Alkohol; schliesslich löst es sich in Wasser anders als ein anderes Salz in Wasser. So löst sich ein basischer Farbstoff in Säure stärker als in Alkohol, in Alkohol stärker als in Wasser. Ein Lack löst sich in angesäuertem Alkohol anders als in der Beize selbst.

Fin basischer Farbstoff (oder eine Salzfarbe) lösen sich in Wasser stärker als in alkalischem Salzwasser, im Gewebe (Baumwolle) stärker als in Wasser, im gebeizten Gewebe stärker als im nackten, unpräparirten Gewebe.

Somit entspricht das Färben einer starren Lösung des freien färbenden Princips im Gewebe, bezw. in der Beize, und die Aufnahme des Farbstoffs aus seiner Lösung durch das Gewebe wäre vergleichbar mit dem Ausschütteln etwa des Indicans im Urin durch Chloroform. Der Körper, der das höhere Lösungsvermögen hat (Chloroform) entzieht ihn dem anderen (Wasser) in solchen Mengenverhältnissen, die seiner specifischen Aufnahmecapacität für den betreffenden Körper entsprechen. So entzieht ein sich färbendes Substrat oder eine Beize einer zumal nicht stark concentrirten Farblösung allen Farbstoff

Demnach ist basisches Diamidotriphenylcarbinolchlorid (Malachitgrün), leicht dissociirbar,

färbt oxyphile Substrate substantiv säureunecht [besser färbt Triamidotriphenylmethanchlorid (Fuchsin)];
stärker färbt es substantiv basophile Substrate [besser Pararosanilinchlorid];
noch besser basophile Substrate adjectiv nach Gram [auch hier leistet Fuchsin Besseres];
am haltbarsten färbt es oxyphile Substrate adjectiv [am echtesten färbt Fuchsin oxyphile Substrate nach Gerbung derselben].

Es müsste nun mittelweitporige oxyphile Materie von dunklen Farbstoffen nur physikalisch, nicht chemisch echt, dagegen von hellen sauren Farbstoffen chemisch echter als von dunklen basischen gefärbt werden. Ist ein Substrat zu eng für einen Farbstoff, so dass derselbe in die Poren gar nicht oder nur wenig eindringen kann, so kann auch seitens der Gewebsmicellen keine chemische Action stattfinden. Es findet nur sehr oberflächliche Molecularattraction des unzersetzten Farbstoffs statt. Derselbe wird schon durch Wasser völlig ausgewaschen, indem das Wasser diese lockere Adhäsion mit Leichtigkeit überwindet. Es besteht totale physikalische Unechtheit.

Besteht eine weniger innige, aber chemische Verbindung, wie bei der Färbung prävalirend oxyphiler Materie mit basischen Farbstoffen, so ist diese Färbung meist nicht nur chemisch unecht, sondern wird auch schon durch physikalische Mittel dissociirt und das in Freiheit gesetzte chemische Princip gelöst und ausgewaschen. Auch bei der Entfärbung nämlich findet ebenso wie bei der Färbung erst Dissociation der Färbung durch Substitution der Gewebsbase oder Säure und dann Verbindung (Lösung) des befreiten färbenden Princips mit dem Extrahens (Wasser, Alkohol, Anilin, Säure) statt.

Schliesslich muss man auch annehmen, dass eine innige chemische Verbindung zwischen basophiler Materie und basischem Farbstoff, die einen gewissen Grad chemischer Echtheit haben dürfte, dann schon von physikalischen Extrahentien gesprengt wird, wenn die Materie zu weitporig ist, anderenfalls man annehmen müsste, dass es auch in diesem Fall gar nicht zur

chemischen Action gekommen ist, da die physikalischen Attractionskräfte, die ja vorher in Kraft treten müssen, zur Retention des Farbstoffs nicht ausreichten. Im Wesentlichen würde also ein chemisches Extrahens eine Färbung dissociiren, und mit dem befreiten färbenden Princip eine lösliche Verbindung bilden, ein physikalisches Extrahens aber nicht nur die Molecularattraction unechter physikalischer Färbungen trennen und den gelockerten Farbstoff auflösen, sondern auch unter Umständen eine chemische Verbindung trennen und das färbende Princip auflösen.

Wie das adjective Färben ein chemischer Process ebenso wie das substantive Färben ist, bei dem der Farbstoff Affinität zur Beize haben muss, so ist das Beizen selbst auch ein chemischer Process. Dies ist vielleicht weniger deutlich bei der Gerbsäure und den Salzfarben, die als solche von der Faser aufgenommen werden, als bei den basischen Beizen, die, ebenso wie basische Farbstoffe bei der substantiven und adjectiven Färbung, dissociirt werden, wobei nur das Metalloxyd als beizendes Princip aufgenommen wird. Nur leicht zersetzbare Verbindungen können von der Faser dissociirt werden, schwer zersetzbare Salze, wie sehr innig gebundene neutrale Farbstoffe, werden, ähnlich wie Alaunhämatoxylin, als solche von der Faser aufgespeichert.

Bei der Differenzirung einer singulären adjectiven Färbung wird durch das angewandte Extrahens (Beize, Säure, Alkohol etc.) entweder der Lack zersetzt, d. h. das färbende Princip vom beizenden Princip dissociirt, und dann, eventuell unter Salzbildug, gelöst, oder aber das beizende Princip vom Gewebe dissociirt, d. h. der ganze Lack gelockert, ab- und aufgelöst, je nachdem der Farbstoff mit der Beize, oder die Beize mit dem Gewebe nur wenig innig verbunden ist. Ersteres ist der Fall, wenn der Farbstoff zu schwachen chemischen Charakter hat oder der Beize gegenüber elektrochemischt nicht conträr genug ist, letzteres, wenn ebenfalls die Beize nur quantitativ die Chromatophilie des Gewebes verstärkt.

Wie bei der Entfärbung durch das Extrahens erst die Vereinigung zwischen Gewebe und färbendem Agens gesprengt und dann das befreite färbende Agens, meist unter chemischer

Salzbildung, gelöst wird, so werden bei der Färbung werden ebenfalls zuerst die Farbstoffmoleküle von den Molekülen des Lösungsmediums getrennt, d. h. der Farbstoff der Flotte entzogen, dann wird er dissociirt, und schliesslich das färbende Princip verankert. Nach der Färbung, d. h. der vollendeten extremen progressiven Ausfärbung, hat das Substrat der Farblösung von nur mittlerer Concentration oft fast sämmtlichen Farbstoff entzogen, so dass das mit Lösung imbibirte Gewebe den Farbstoff in höherer Concentration enthält, wie der das Gewebe imbibirende Diffusionsstrom. Es widerspricht dies scheinbar den Gesetzen der Diffusionserscheinungen und der Diosmose. Andererseits scheint diese Thatsache auch nicht ohne Weiteres für chemische Bindung zu sprechen, welche ja nach dem Gesetze der Aequivalentgewichte und ihrer Multipla erfolgen.

Da aber die Färbung nicht eine blosse Diffusionserscheinung ist, auch nicht bloss auf Diosmose beruht, sondern zum Theil einer Filtration oder intermicellaren Ausfällung des Farbstoffs vergleichbar ist, so kann die Farbstoffaufnahme nicht allein vom osmotischen Druck und der Concentration der Farblösung, bezw. den diosmotischen Aequivalenten abhängig sein, sondern es kommt ausser der Porosität, Dichtigkeit, Anordnung und Korngrösse des Substrats auch die Art seiner Micellen in Betracht. Sind in dem Substrat schliesslich mehr farbstoffbindende Moleküle vorhanden als Farbstoffmoleküle in der Farblösung, so wird das Substrat der Lösung allen Farbstoff entziehen.

Die Farbstoffaufnahme erfolgt daher also nach Maassgabe der specifischen Aufnahmefähigkeit des betreffenden Substrats für den betreffenden Farbstoff.

Wenn man weiter bedenkt, dass eine ungefärbte Carbinolbase sich nicht nur mit einem gesäuerten Gewebe zu einer Art gefärbten Salzes verbindet, sondern auch dem Gewebe die Farbe des gelösten, nicht die des trockenen Salzes ertheilt, so liegt es nahe, die Aufnahme und Bindung der Farbbasen seitens des Gewebes mit einer gleichzeitigen Lösungserscheinung zu vergleichen, zumal man ja auch Lösungen, ähnlich wie Legirungen,

als chemische Verbindungen im weiteren Sinne auffassen kann, die nicht dem Gesetz der Aequivalentgewichten unterworfen sind. So löst eine entfärbende Säure bei der Differenzirung eine gebundene Farbbase, so löst ein saurer Farbstoff im Ueberschuss einen neutralen Farbstoff auf, so löst eine Beize im Ueberschuss einen Lack, so löst eine Beize einen wasserunlöslichen obligaten Beizenfarbstoff, indem sie ihn gleichzeitig bindet und sich mit ihm färbt. Auch der in saurem Farbstoff gelöste neutrale Farbstoff ist eine chemische, wennschon sehr lockere und leicht zersetzliche Verbindung, und auch sonstige Lösungen, wie die des Jods im Jodipin, sind nicht mechanische Gemische, sondern sind als chemische, wenn auch lockere, wenig stabile Verbindungen anzusehen, ähnlich wie Kaliumamalgam, Phosphorkupfer, Aurinchlorid.

Es löst sich nun ein Körper, etwa Salz, in einem Menstruum nach Maassgabe seines specifischen Lösungscoefficienten für dieses Menstruum. Es löst sich ein solches in kaltem Wasser anders als in warmem, in Wasser anders als in Alkohol; schliesslich löst es sich in Wasser anders als ein anderes Salz in Wasser. So löst sich ein basischer Farbstoff in Säure stärker als in Alkohol, in Alkohol stärker als in Wasser. Ein Lack löst sich in angesäuertem Alkohol anders als in der Beize selbst.

Fin basischer Farbstoff (oder eine Salzfarbe) lösen sich in Wasser stärker als in alkalischem Salzwasser, im Gewebe (Baumwolle) stärker als in Wasser, im gebeizten Gewebe stärker als im nackten, unpräparirten Gewebe.

Somit entspricht das Färben einer starren Lösung des freien färbenden Princips im Gewebe, bezw. in der Beize, und die Aufnahme des Farbstoffs aus seiner Lösung durch das Gewebe wäre vergleichbar mit dem Ausschütteln etwa des Indicans im Urin durch Chloroform. Der Körper, der das höhere Lösungsvermögen hat (Chloroform) entzieht ihn dem anderen (Wasser) in solchen Mengenverhältnissen, die seiner specifischen Aufnahmecapacität für den betreffenden Körper entsprechen. So entzieht ein sich färbendes Substrat oder eine Beize einer zumal nicht stark concentrirten Farblösung allen Farbstoff

nach Maassgabe des specifischen Lösungsvermögens für den Farbstoff.

Durch Beizen wird echte Färbung erzielt, indem der Farbstoff in eine unlösliche Verbindung übergeführt wird, so dass durch die Verbindung des Farbstoffs mit der Beize im Gewebe oder mit dem gebeizten Gewebe die Löslichkeit des Farbstoffs herabgesetzt wird. Durch die Beize wird dem Gewebe die zur chemisch echten Verbindung mit dem Farbstoff fehlende Affinität verliehen, resp. die Aufnahmefähigkeit (Lösungsvermögen) des Gewebes für den Farbstoff erhöht.

Wie man durch uneigentliche Beizen die Dissociation eines basischen Farbstoffs unterstützt, indem man dem Gewebe Säure, oder der Flotte Alkali zusetzt, so unterstützt echte Beize die Farbstoffaufnahme, indem ihr Zusatz zum Gewebe dessen Lösungsvermögen für den Farbstoff steigert; Zusätze zur Flotte drücken dagegen das Lösungsvermögen dieser und die Löslichkeit der Farbstoffe herab. In diesem Sinne wirkt vielleicht, ebenso wie Zusatz von Alkalien zu basischen Farbstoffen, der Zusatz alkalischer Salze zu Salzfarben, von Alaun zu sauren Farbstoffen.

Echte Beizen liefern also mit Farbstoffen Lacke, die sowohl physikalisch unlöslich, wie chemisch schwer dissociirbar sind. Die Beizen coaguliren sowohl das Eiweiss, dichten es physikalisch, als auch verleihen sie ihm chemischen Charakter. Echte Beizen können also sowohl zur Beseitigung von physikalischer wie chemischer Unechtheit angewandt werden. Färbt sich nun ein enggefügtes oxyphiles Gewebe mit einem dunklen basischen Farbstoff völlig unecht, echt dagegen nach Metalloxydbeizung, so kann die Beize hier nur die fehlende Basophilie geliefert, nicht aber hinreichende Weitporigkeit erzeugt haben. Es bringen zwar nämlich uneigentliche alkalische Beizen (Caustica) das Gewebe zur Quellung und setzen dadurch die physikalischen Attractionskräfte herab, echte basische Beizen sind aber auch Adstringentien, ebenso wie saure. Sind weiter auch andererseits viele saure Farbstoffe, besonders die gebräuchlichen hellen, relativ stark wasserlöslich, so dass sie nur in engporiger (oxyphiler) Materie haften, so kann man auch nicht sagen, dass die sie auch auf basophilen Substraten fixirenden

chemischen Action gekommen ist, da die physikalischen Attractionskräfte, die ja vorher in Kraft treten müssen, zur Retention des Farbstoffs nicht ausreichten. Im Wesentlichen würde also ein chemisches Extrahens eine Färbung dissociiren, und mit dem befreiten färbenden Princip eine lösliche Verbindung bilden, ein physikalisches Extrahens aber nicht nur die Molecularattraction unechter physikalischer Färbungen trennen und den gelockerten Farbstoff auflösen, sondern auch unter Umständen eine chemische Verbindung trennen und das färbende Princip auflösen.

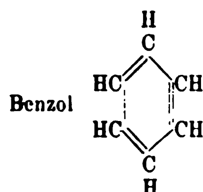
Wie das adjective Färben ein chemischer Process ebenso wie das substantive Färben ist, bei dem der Farbstoff Affinität zur Beize haben muss, so ist das Beizen selbst auch ein chemischer Process. Dies ist vielleicht weniger deutlich bei der Gerbsäure und den Salzfarben, die als solche von der Faser aufgenommen werden, als bei den basischen Beizen, die, ebenso wie basische Farbstoffe bei der substantiven und adjectiven Färbung, dissociirt werden, wobei nur das Metalloxyd als beizendes Princip aufgenommen wird. Nur leicht zersetzbare Verbindungen können von der Faser dissociirt werden, schwer zersetzbare Salze, wie sehr innig gebundene neutrale Farbstoffe, werden, ähnlich wie Alaunhämatoxylin, als solche von der Faser aufgespeichert.

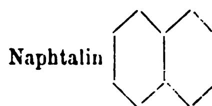
Bei der Differenzirung einer singulären adjectiven Färbung wird durch das angewandte Extrahens (Beize, Säure, Alkohol etc.) entweder der Lack zersetzt, d. h. das färbende Princip vom beizenden Princip dissociirt, und dann, eventuell unter Salzbildug, gelöst, oder aber das beizende Princip vom Gewebe dissociirt, d. h. der ganze Lack gelockert, ab- und aufgelöst, je nachdem der Farbstoff mit der Beize, oder die Beize mit dem Gewebe nur wenig innig verbunden ist. Ersteres ist der Fall, wenn der Farbstoff zu schwachen chemischen Charakter hat oder der Beize gegenüber elektrochemischt nicht conträr genug ist, letzteres, wenn ebenfalls die Beize nur quantitativ die Chromatophilie des Gewebes verstärkt.

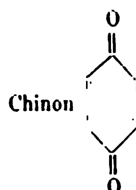
Wie bei der Entfärbung durch das Extrahens erst die Vereinigung zwischen Gewebe und färbendem Agens gesprengt und dann das befreite färbende Agens, meist unter chemischer

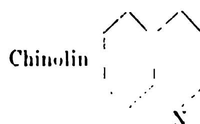
Specieller Theil.

Alle künstlichen Theerfarben sind aromatische Produkte, die den Benzolkern führen. Viele derselben, wie die Rosaniline, Chrysaniline, Flavaniline und Violaniline (Triphenylmethane, Chinoline, Acridine und Induline) führen mehrere Benzolkerne, die durch Stickstoff oder Kohlenstoff zusammengehalten werden. Nach neueren Auffassungen sind vielleicht alle diese Körper nicht Benzolderivate, sondern man ist bemüht, sämmtliche Farbkörper, auch die des Anthracens, als Abkömmlinge des zweifach hydrirten Benzolkerns, als Chinone oder Diketone hinzustellen, wonach eine Brücke geschlagen wäre von den Anilinen, Chinolinen und Chinonimidfarben zu Anthraoxychinonen, Chinonoximen, ja auch zu Nitrofarben, Hydrazonen und Azonaphtolen.







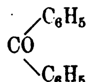


A. Wesentlich substantive Anilinfarbstoffe.

I. Phenylmethanfarben.

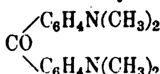
a) Diphenylmethanfarbstoffe.

α) **Benzophenone** leiten sich ab von der Formel

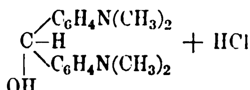


Die Oxybenzophenone sind Beizenfarben.

1. Benzophenon Tetramethyldiamidobenzophenon,

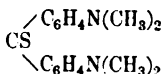


ist schwach gelblich gefärbt, und färbt tannirte Baumwolle gelb. Sein Chlorid ist blau gefärbt. Das Chlorid des entsprechenden Benzhydrols



bildet ebenfalls blaue Salze, die Seide und tannirte Baumwolle blau färben. Die Färbung wird indess schon durch schwache Säuren und Alkalien vernichtet.

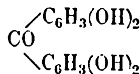
2. Thiobenzophenon



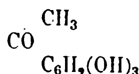
ist dunkelgelb.

3. Trioxybenzophenon = Alizaringelb A.

4. Tetraoxybenzophenon = Euxanthonsäure



5. Gallacetophenon = Alizaringelb C



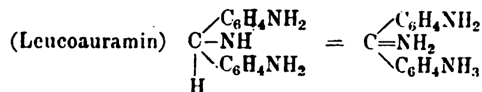
β) **Auramine** = Triamidodiphenylmethane oder Ketonimide[1]). Sie sind wie alle einfach constituirten Farbstoffe gelb.

---

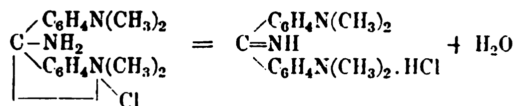
1) Hierher gehört als Diphenylmethan auch das Pyronin.

Hier ist der Sauerstoff der Benzophenone durch die Imidgruppe ersetzt, wodurch der Farbstoffcharacter viel stärker wird. Bildet mit Essigsäure blaue Salze.

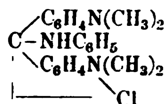
Die Auraminbase ist:



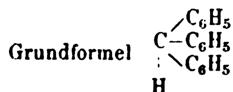
1. Gewöhnliches Auramin O = Tetramethylauramin, Tetramethyltriamidodiphenylmethanchlorhydrat. Gelbes Pyoctanin, ist Imid des Tetramethyldiamidobenzophenons



2. Phenylauramin = Tetramethylmonophenylauramin. Ist bräunlich.



b) Triphenylmethanfarbstoffe.



Von den Monamidoderivaten fehlt der Farbstoffcharakter vollständig bei den Metasalzen. Das Paramonamidotriphenylmethan bildet, wie alle einfach constituirten Farbkörper, orangefarbene Salze, aber von so schwachem Farbcharakter, dass sie substantiv weder Wolle noch Seide färben. Auf Baumwolle fixirt es sich mit Hülfe von Tannin.

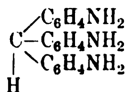
Die Diamidotriphenylmethane haben ausgesprochenen Farbcharakter und bilden grüne Farbsalze, deren Nuance proportional der Alkylirung von gelbgrün nach blaugrün zunimmt. Sie sind schwächer basisch als die Triamidoderivate.

Am ausgesprochensten ist der Farbcharakter bei den rothen, stark basischen Triamidoderivaten, den Rosanilinen. Werden dieselben alkylirt, so entstehen violette Salze, deren Nuance um so blaustichiger ist, je mehr Wasserstoffatome durch Radicale substituirt werden, am blausten also beim Hexamethylviolett.

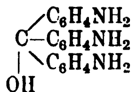
Werden die Amidogruppen phenylirt, so entstehen blaue Salze; hier nimmt die Reinheit der Nuance mit der Zahl der Phenylgruppen zu, jedoch kann immer nur ein Wasserstoffatom jeder NH_2-Gruppe durch den Benzylrest ersetzt werden (also höchstens: Triphenyltriamidotriphenylmethan). Werden die Wasserstoffatome einer Amidogruppe nicht durch indifferente Radicale ersetzt, sondern die Basicität der Gruppe durch Acetyliren, Benzoylirung, Umwandlung derselben in eine Chinolingruppe oder Ammoniumbase abgeschwächt, so ist es gerade so, als ob man die ganze Gruppe eliminirt hätte; es entstehen Malachitgrüne der Diamidotriphenylmethanreihe. Desgleichen entsteht ein grüner, saurer Farbstoff (Säuregrün), wenn man im Rosanilin eine ganze Amidogruppe durch eine Sulfogruppe ersetzt, also im Effect dasselbe, als wenn man im Diamidotriphenylmethan (Malachitgrün) die Wasserstoffe der beiden Amidogruppen durch Sulfogruppen substituirt. Ersetzt man dagegen im Rosanilin (Triamidotriphenylmethan) blos die Wasserstoffe durch Sulfogruppen, so entsteht rothes S-Fuchsin. Alle diese basischen Farbsalze werden durch Wasser z. Th. dissociirt und geben mit Kalk unlösliche Verbindungen.

α.[1]) **Rosaniline** = Triamidotriphenylmethane.

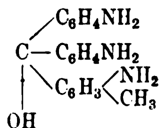
Die Leucobase, das Leukanilin ist



Die Carbinolbase, das Pararosanilin ist



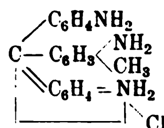
Das Homorosanilin ist



1) Eigentlich müssten zuerst die Diamido- und dann die Triamidokörper besprochen werden. Da aber die Rosaniline die am meisten erforschten Anilinfarben sind und die Grundlage für alle übrigen Farbstoffe abgeben, sollen sie hier primo loco folgen.

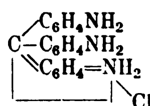
1. **Rosanilin** (**Anilinroth**); dasselbe kommt zumeist als salzsaures Salz in den Handel und heisst dann

Fuchsin = Triamidotriphenylmethan-(Rosanilin-)chlorhydrat

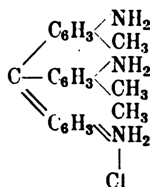


Findet sich im Secret des Seehasen, der Muschel Aplysia depilans.

Rubin = Pararosanilinchlorhydrat



Ein Tuloluylderivat Triamidotritolylcarbidrid = **Neufuchsin** (am leichtesten wasserlöslich)



Es kommen im Handel auch andere Salze der Rosanilinbasen vor, z. B. essigsaure. Das salpetersaure Salz heisst **Azalein**. Die reinsten Farben sind **Diamantfuchsin** und **Brillantrubin**, verunreinigte Fuchsine sind **Magenta**, **Grenat** etc.

Fuchsinscharlach = Fuchsin + Auramin.

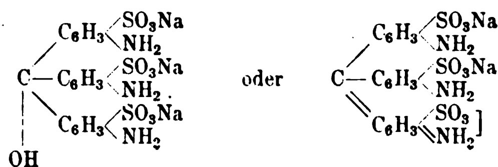
Cardinal oder **Russischroth** = Fuchsin + Safranin.

Juchtenroth = Fuchsin + Chrysoidin.

Marron = Fuchsin + Phosphin.

1a. **Fuchsin S** = Rosanilinmonosulfosaures Natron.

S-Rubin, **Säurerubin**, wären die entsprechenden Salze von Pararosanilinsulfosäuren.



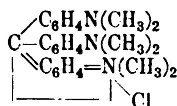
Neuerdings werden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie von der Soc. anonyme des mat. col. St. Denis auch durch Nitrinen Rosaniline hergestellt, die nach Art basischer Farbstoffe Wolle, Seide und tannirte Baumwolle färben.

2. Rosanilinviolette = Methylrosaniline.

Methylviolett = Homorosanilinviolett = Monomethyltriamidotriphenylmethan. Kommt auch im Aplysia-Secret vor.

Bleu de Paris = Pentamethylpararosanilin.

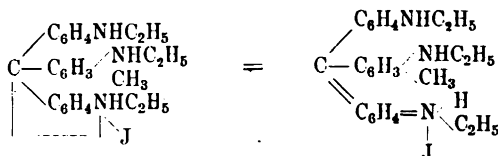
Methylviolett 6 B, Hexamethylviolett = Hexamethylpararosanilin (blaues Pyoctanin)



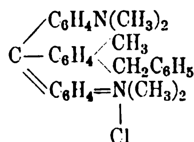
(Durch Alcalien roth gefärbt, durch Mineralsäure blau.)

Hierher gehört auch Krystallviolett und Gentianaviolett, welch letzteres im Handel mit Dextrin „gestellt" vorkommt. Beide sind Methylviolette, die auf einem anderen technischen Wege, als das gewöhnliche Methylrosanilin hergestellt sind (Phosgenfarben).

Hofmann's Violett, Jodviolett = Triäthylhomorosanilinjodhydrat



Aethylviolett = Hexaäthylpararosanilin.



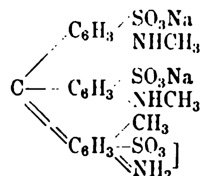
Benzylviolett, Violet de Paris, ist mehr oder minder benzylirtes Methylviolett (Pentamethylbenzylpararosanilin).

Dahlia (bläulich) } = Methylviolett + Fuchsin.
Primula (röthlich) }

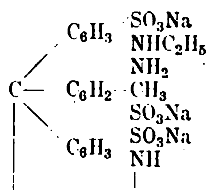
Pfaublau = Methylviolett + Malachitgrün.

2a. Natriumsalze von sulfurirten Methylvioletten.

Rothviolett 4 RS (Dimethylrosanilintrisulfosäure)

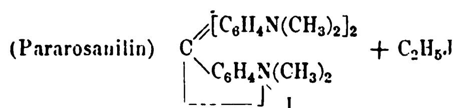


Rothviolett 5 RS (Aethylrosanilintrisulfosäure)

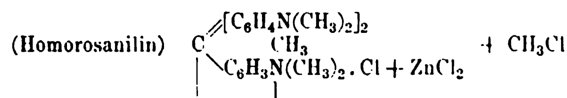


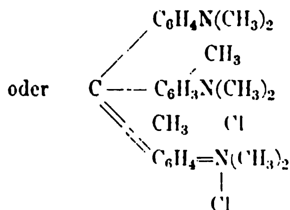
3. Grüne Triamidotriphenylmethane, Anilingrüne, entstehen, wenn man Methylviolett mit Halogenakylen, z. B. Chlormethyl, Chloräthyl etc. behandelt.

Z. B. Jodviolett + Jodmethyl = Jodgrün



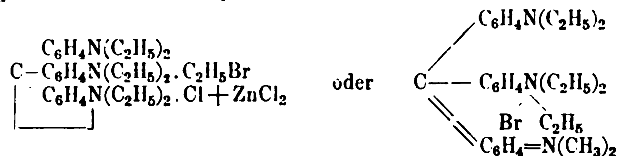
Methylviolett + Chlormethyl = Methylgrün, Chlormethylat des Hexamethylrosanilinchlorid





Für Wolle nicht gut geeignet. In den Handel kommen sie als Chlorzinkdoppelsalze.

Aethylgrün = Chlorzinkdoppelsalz des Bromäthylhexaäthylpararosanilinchlorhydrats



ist gelbstichiger als vorige.

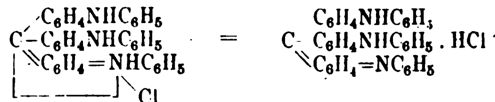
Möglich ferner Chlor-Brom-Jodäthylate von Hexamethylrosanilinen und Methylate von Aethylrosanilinen.

4. Rosanilinblau und seine Derivate = Phenylrosaniline.

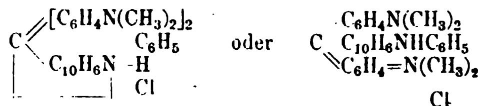
Reginaviolett, Parmablau = Diphenylrosanilin.

Anilinblau, Spritblau, Bleu de Lyon = Triphenylrosanilin.

Bayrischblau, Diphenylaminblau = Triphenylpararosanilin

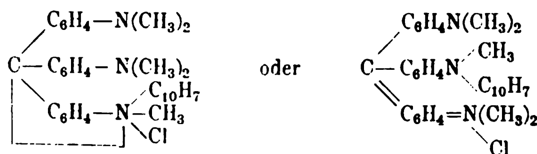


Victoriablau B (Phenyltetramethytriamido-α-Naphthyldiphenylcarbinol)

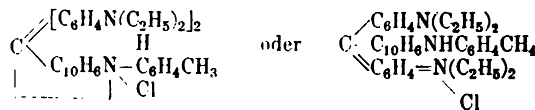


wichtig für Schafwolle; färbt Seide und Wolle im sauren Bade, Baumwolle im sauren Bade direct, aber auch nach Tannin-Brechweinstein, Alaun oder Aluminiumacetat.

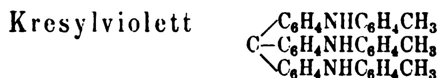
Victoriablau 4 R (das entsprechende Pentamethylcarbidrid)



Nachtblau (Toluyltetraäthyltriamido-α-Naphtyldiphenylcarbinol)



dient zum Titriren von Picrinsäure; guter Plasmafarbstoff.

Kresylviolett 

Azulin = verunreinigtes Rosanilinblau.

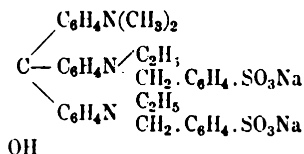
4a. Phenylrosanilinsulfosäuren

Z. B. Alkaliblau ist das Natriumsalz der Monosulfosäure des Rosanilinblau. Man färbt mit dem durch Alkalien (Borax, Soda, Wasserglas) reducirten farblosen Leucofarbstoff und stellt dann durch Behandeln mit oxydirenden Säuren die Farbe auf der Faser her.

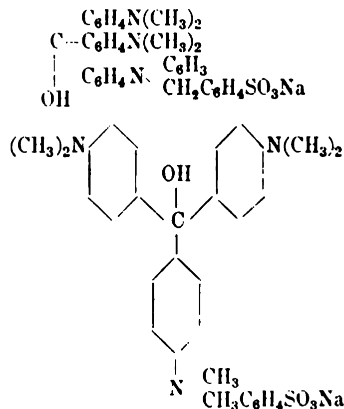
Blackleyblue, Wasserblau, Chinablau, Baumwollblau, Methylblau sind Ammoniumsalze der Di- und Trisulfosäuren des Rosanilinblau, färben Wolle und Seide, sowie auch tannirte Baumwolle, obwohl sie saure Sulfofarbkörper sind.

Hierher ferner auch rothblaue (violette) und grünlich blaue Farbstoffe, die sich vom theilweise alkylirten, theilweise benzylirten oder phenylirten Rosanilin ableiten, z. B.:

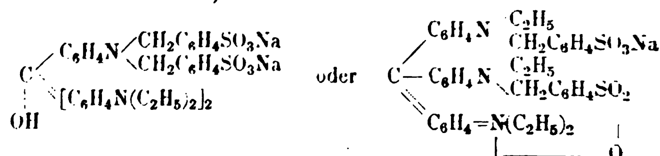
Säureviolett, Natronsalz der Dimethyldibenzyltriamidotriphenylcarbinoldisulfosäure



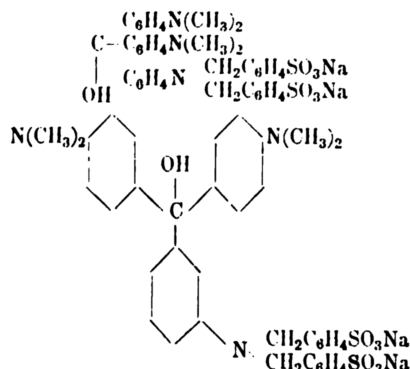
S-Violett BN = Säurebenzylviolett (Natronsalz der Benzylpentamethyltriamidotriphenylcarbinolsulfosäure)



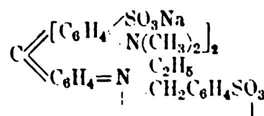
Formylviolett (saures Natronsalz der Tetraäthyldibenzylpararosanilindisulfosäure)



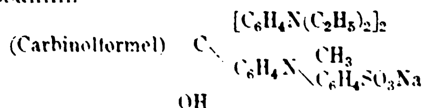
Ferner das grüne Echtgrün extra, Tetramethyldibenzylpseudorosanilinsulfosaures Natron



Echtwollblau, saures Natriumsalz der Tetramethyläthylbenzylpararosanilintrisulfosäure

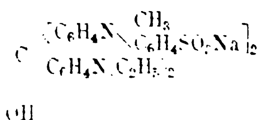


Alkaliviolett, Monosulfosäure des Tetraäthylmethylphenylpararosanilin

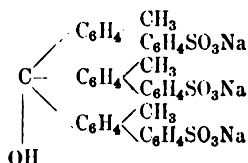


färbt Wolle und Seide; erstere im alkalischen, sauren und neutralen Bade.

Säureviolett 7 B, Diäthyldimethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinoldisulfosäure

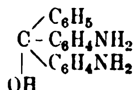


Neublau, Trimethyltriphenylpararosanilintrisulfosäure

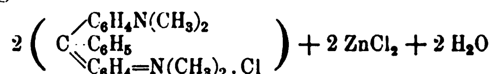


β) **Malachitgrünfarben** oder Diamidotriphenylmethane [1]).

Die farblose Carbinolbase bildet bei der Oxydation violette Farbstoffe, die beim Erhitzen mit Jodmethyl in Malachitgrün übergehen.



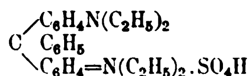
1. Gewöhnliches Malachitgrün B = Chlorid des Tetramethyldiparaamidotriphenylcarbidrid [2]), Victoriagrün, Bittermandelölgrün



Hat grössere Affinität für Schafwolle als Methylgrün, kommt als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel.

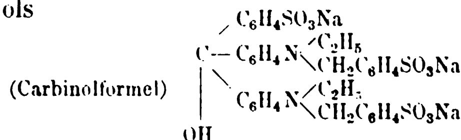
Smaragdgrün ist das wasserunlösliche Picrat, ein neutraler Farbstoff.

Brillantgrün, Diamantgrün, Solidgrün, Malachitgrün G = Sulfat des Tetraäthylmalachitgrün ist gelbstichiger als voriges.



1a. Säuregrün, Malachitgrünsulfosäuren sind meist im Handel mit Picrinsäure oder Naphtolgelb versetzt.

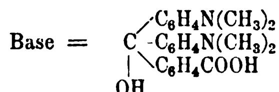
Hierher Lichtgrün S F = Helvetiagrün, Säuregrün S, Guineagrün ist Sulfosäure eines Diäthylbenzyldiamidotriphenylcarbinols



1) Hierher gehört auch das Rosamin.

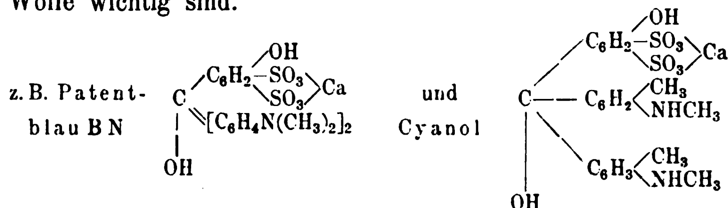
2) Carbidrid ist Carbinolanhydrid.

1b) Chromgrün, Malachitgrünkarbonsäure,



kommt wie basische Farbstoffe als salzsaures Salz in den Handel; sein Chromlack ist grün gefärbt.

1c) Sulfosäuren des hydroxylirten Malachitgrüns kommen als verschiedene Patentblaumarken in den Handel, die für Wolle wichtig sind.

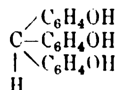


γ) **Rosolsäurefarbstoffe.** Oxytriphenylmethane, haben alle nur schwachen Farbcharacter, wirken wie saure Farbstoffe und sind mit Beizen fixirbar.

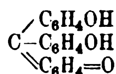
Sowohl die Trioxy- wie die Dioxytriphenylmethane sind ähnlich wie das Rosanilin, aus dem sie durch Substitution der Amidogruppen durch Hydroxyle entstanden zu denken sind, rothgelb gefärbt. Durch Substitution einer Amidogruppe durch ein Hydroxyl entsteht kein grünes Diamidotriphenylmethan, sondern ein röthliches Monoxyrosanilin. Ebenso wirkt Dioxymonamidotriphenylmethan nicht als tannirte Baumwolle färbendes schwaches „gelbes" basisches Rosanilin, sondern als röthliches saures Benzaurin. Wenn alle 3 Amidogruppen des Rosanilins eliminirt oder durch saure Radicale ersetzt werden (Acetyle, Benzoyle, Carbonyle und Carboxyle oder durch salzbildende Nitro- und Sulfogruppen), so geht der Farbstoffcharacter verloren. Geschieht dies aber durch die sauren auxochromen Oxygruppen, so entsteht rothe färbende Rosolsäure.

1. Aurin = Trioxytriphenylmethan (entspricht dem Pararosanilin) Pararosolsäure.

Die Leucobase ist:

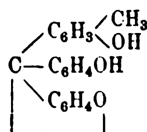


das Pararosolsäuretrioxytriphenylcarbidrid



ein Carbinol kommt nicht vor. Es löst sich in Alkalien mit rother Farbe, bildet mit Bisulfiten leicht lösliche Verbindungen und auch mit Salzsäure, wie eine Base, aber sehr lockere Verbindungen.

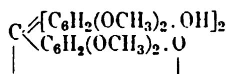
Rosolsäure (dem Homorosanilin entsprechend) kommt auch nur als Anhydrid vor, und verhält sich analog dem Aurin.



Es wird durch Alkalien roth gefärbt. Auch die Lacke sind roth.

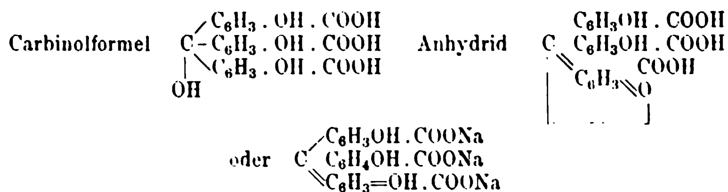
Päonin, Corallin = rosolsaures Rosanilin.

Eupittonsäure, Pittakal = Hexaoxymethylaurin. Eine zweibasische Säure, deren Salze resp. Lösungen in Alkalien blau sind, die blaue Lacke bildet und deren lockere einsäurige Salze ebenfalls blau sind.



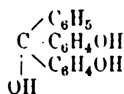
färbt Wolle und Seide in saurem Bade orange, im ammoniakalischen oder mit Zinnbeize blau-violett.

Chromviolett = Aurintricarbonsäure, ein obligater Beizenfarbstoff aus Salicylsäure.

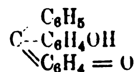


2. Benzaurin = Dioxytriphenylmethan.

Die hypothetische Carbinolbase wäre



ihr Anhydrid



In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe. Färbt im sauren Bade Wolle und Seide gelb.

3. Oxyaurine:

aus Resorcin substantives Resaurin,

aus Brenzkatechin und Pyrogallol adjective Farbstoffe der Formel

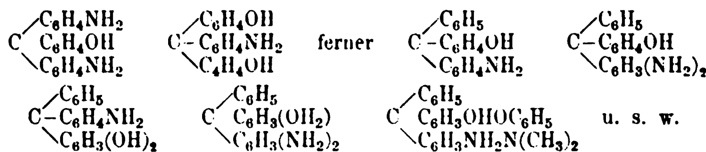


Es verhält sich also Pararosanilin (Fuchsin) zu Pararosolsäure (Aurin) wie Malachitgrün (Diamidotriphenylmethan) zu Benzaurin (Dioxytriphenylmethan).

Das Paramonamidotriphenylmethan hat nur theoretisches Interesse. Seine Salze sind rothorange, färben weder Seide noch Wolle, sondern bloss tannirte Baumwolle. Ein entsprechendes Monoxytriphenylmethan scheint nicht bekannt.

Ferner sind denkbar und kommen zum Theil vor solche Triphenylmethankörper, die zugleich Amido- und Oxygruppen enthalten und somit theilweise Derivate des Fuchsins und Aurins, theilweise des Malachitgrüns und Benzaurins sind. Speciell ist das Monamidotrioxytriphenylmethan ein solcher bisweilen adjectiv verwandter Farbstoff.

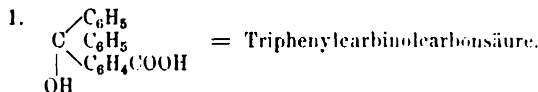
Hierher gehören etwa:

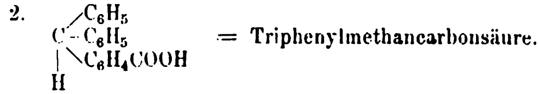


δ) Farbkörper der Fluoresceïnreihe, **Phtaleïne.**

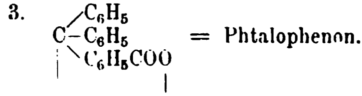
Ableitung der Formel des Fluoresceïns.

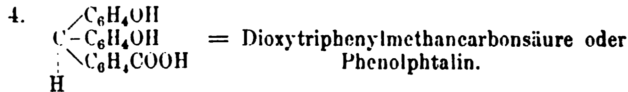
C_6H_4COOH = Phtalsäure, C_6H_5OH — Phenol, $C_6H_4(OH)_2$ = Resorcin.



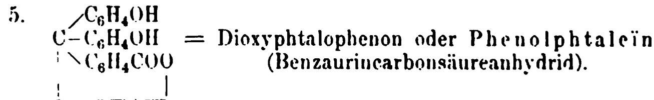


ihr Anhydrid

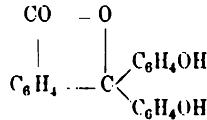




sein Anhydrid

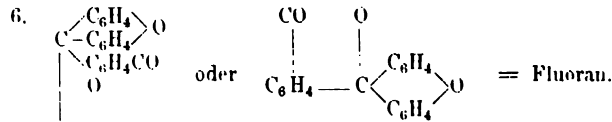


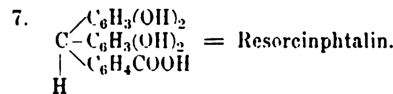
in anderer Schreibweise (Lactonform)



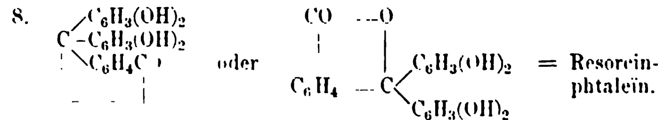
es ist ungefärbt und ohne Färbevermögen, bildet jedoch mit Alkalien roth gefärbte Salze.[1])

Ein inneres Anhydrid des Phenolphtaleïn ist

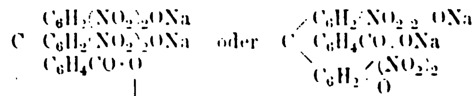




Sein Anhydrid

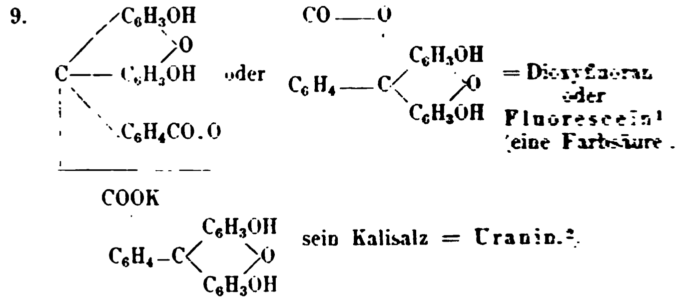


1) Tetranitrophenolphthaleïnnatrium = Aurotin. Färbt Wolle in saurem Bade gelb, zieht aber auch auf Chrom und Thonerde



Inneres Anhydrid des Resorcinphtaleïn

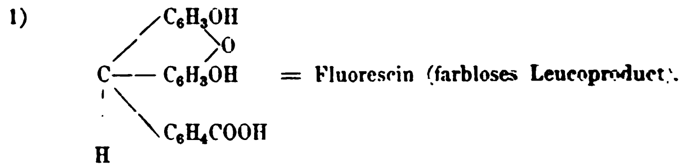
9.

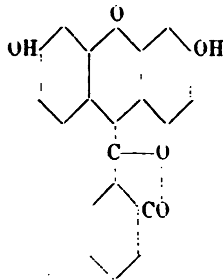


hat nur schwache färbende Eigenschaften.

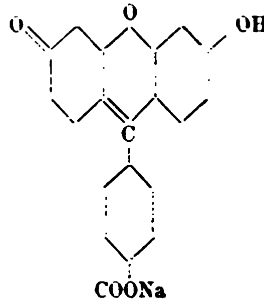
---

1)



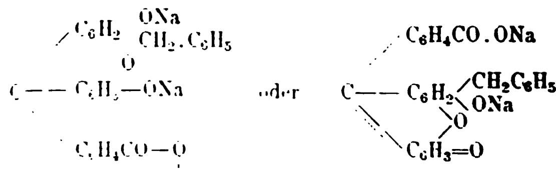


Fluoresceïn in Lactonform ist wie Xanthone und Aurine röthlich gelb.



Uranin in chinoider Form, in der wohl auch die ebenfalls rothen Eosine und Rhodamine geschrieben werden müssten, ist gelblich roth. (Dieselbe Formel gebührte denn auch den rothen Alkalisalzen des Phenolphtaleïn).

2) Sein Benzylderivat = Chrysolin

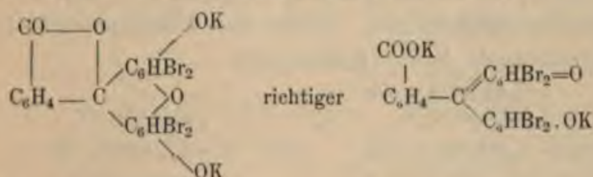


färbt nur Seide.

Wird in den Resorcinresten des gelben Fluoresceïns der Wasserstoff durch Halogene (Brom) ersetzt, so entstehen rothe Eosine. Es können vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden. Ihre Nuance ist um so gelblicher je weniger, um so kräftiger roth, je mehr Brom sie enthalten. Das reine Tetrabromfluoresceïn ist in Wasser unlöslich, bildet aber mit Alkalien leicht lösliche zweibasische Salze.

Die Eosine können auch mit Beizen verwandt werden. Für Seide benutzt man am besten Spriteosin in saurem Bade oder mit schwach gesäuerter Bastseife. Auch Wolle kann aus schwach saurem Bade gefärbt werden, doch besser nach vorangehendem Beizen mit Alaun und Weinstein. Baumwolle wird mit Türkischrothöl und Thonerdeacetat gebeizt.

1. Eosin = Kalisalz des Tetrabromfluoresceïns (in saurem Bade Wolle und Seide, letztere mit Fluorescenz).



Methyleosin = Kalisalz des Methyläthers. Die Aether sind einbasische Säuren. Ihre Salze sind schwer löslich. Durch Alkalien werden sie leicht verseift. Sie sind bläulicher als die einfachen Eosine (Seide mit Fluorescenz).

Eosin S, Spriteosin, Erythrin = Kalisalz des Aethyläthers, besonders im sauren Bade als Seidenfarbstoff; doch auch Chromlack möglich.

Eosinorange sind Gemische von Tetrabrom- und Dibromfluoresceïn.

2. Erythrosin, Primerosesoluble, Jodeosin = Kalisalz des Tetrajodfluoresceïns. Die Jodeosine (Pyrosine) sind bläulicher als die entsprechend bromirten Eosine. Ihre alkalischen Lösungen fluoresciren nicht wie die des Bromeosins. Auch hier verdunkelt sich die Nuance mit der Zahl der Jodatome.

Ebenfalls Alkyläther möglich. Als Thonerdelack oder Bleilack auch für Baumwolle verwendbar (Wolle mit Fluorescenz).

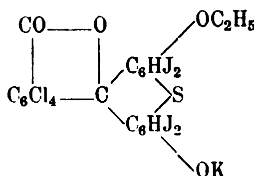
Pyrosinroth sind Gemische von Dijod- und Tetrajodfluoresceïn.

3. Phloxin = Kalisalz des Tetrachloreosins[1] (Tetrachlortetrabromfluoresceïn). Nur die Lösungen, nicht die Färbungen fluoresciren.

Cyanosine = seine Aethyläther.

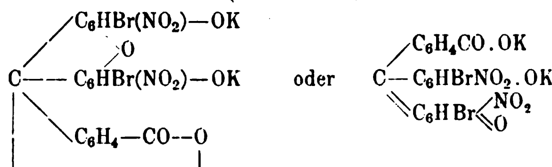
Cyclamin = Tetrachloräthylschwefeleosin.

4. Rosebengale = Tetrachlortetrajodfluoresceïn, Kalisalz des Tetrachlorerythrosin; auch hier Alkyläther und Ringbildung durch Schwefel möglich; z. B.



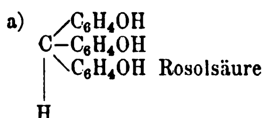
fluorescirt nicht.

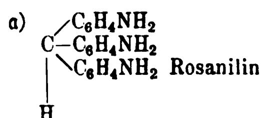
5. Safrosin, Eosinscharlach, Nopalin, Coccin, Eosin BN = Dinitrodibromfluoresceïn. Bildet mit Alkalien leicht lösliche nicht fluorescirende Salze (Kaiserroth)

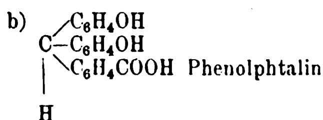


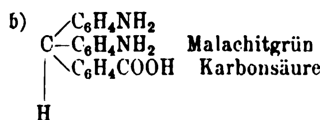
ε) **Die Pyronine** und ihre Derivate.

Der Zusammenhang dieser Körper mit den Triphenylmethanen bezw. den Eosinen erhellt am besten durch Ableitung der Formel des Rhodamin.

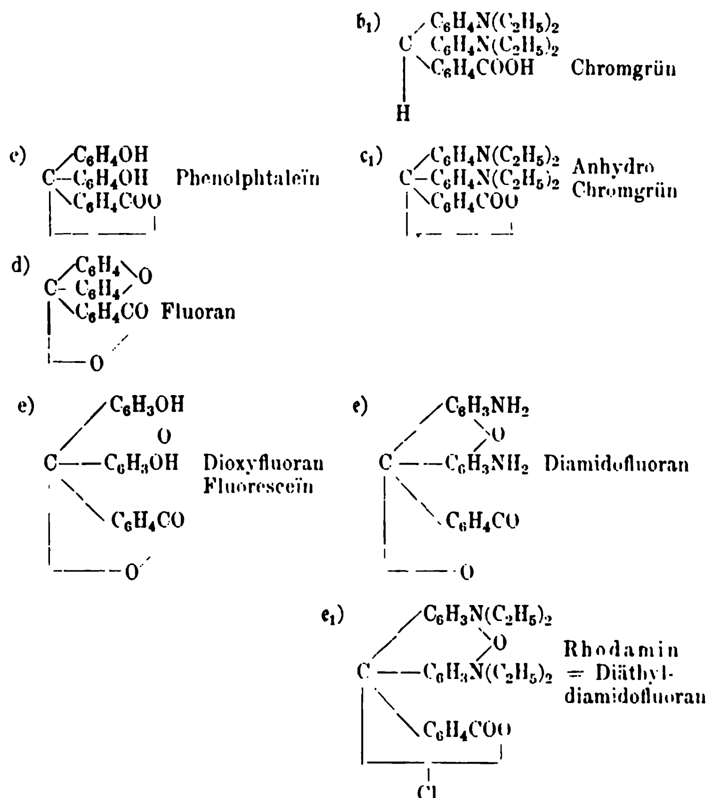






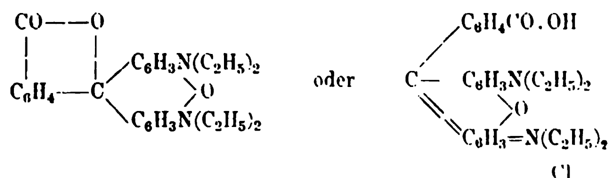


1) Alle Chlorphthaleïne sind im Phtalsäurerest gechlort. Sie zeichnen sich vor den chlorfreien Fluoresceïnen aber auch vor den im Resorcinrest gechlorten „Aureosinen" durch ein stärkeres und zwar blaustichigeres Roth aus. Das vierfach gechlorte Rose bengale ist am blaustichigsten, ein bloss zweifach gechlortes Phloxin am gelbstichigsten.



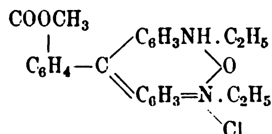
In Lactonform würde sich die Leucobase schreiben:

1. Rhodamin B, Safranilin = Phtaleïnpyronin = Rosamincarbonsäure

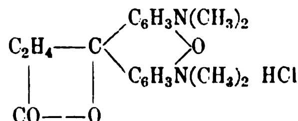


Färbt Seide, als basischer Amidofarbstoff tannirte Baumwolle, als Chromcarbonsäure Baumwolle, die mit Türkischrothöl und Thonerdeacetat fixirt ist, sowie Wolle. Auch Chromlack möglich. Die Färbungen auf Wolle und Seide sind bläulichroth mit starker Fluorescenz, auf tannirter Baumwolle violettroth ohne Fluorescenz, auf geölter Baumwolle mit Fluorescenz.

Ein Methyläther Anisoline ist (in chinoider Formel):

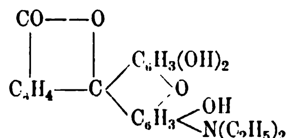


Rhodamin S = Succineïnpyronin

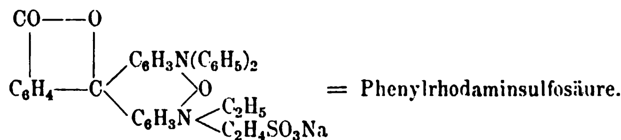


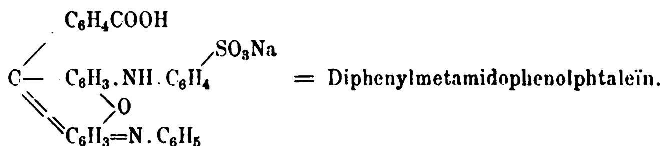
Färbt wie die Salzfarben (gewisse Azosulfosäuren) ungebeizte Baumwolle direct.

Rhodol

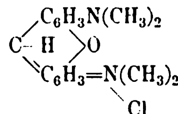


1a. Violamine





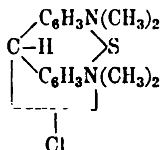
2. Pyronin G = Formorhodamin, Tetramethyldiamidodiphenylcarbidridoxyd



Fluorescirt. Hat Affinität zu unpräparirter Baumwolle.

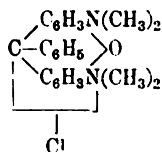
Pyronin B, das entsprechende Tetraäthylderivat (bläulicher als voriges).

2a. Schwefelpyronin



Schmeckt süss und färbt innerlich genommen den Urin roth.

3. Rosamin = Phenylpyronin



Fluorescirt.

Es verhält sich also: Pyronin zu Rosamin etwa wie Auramin (Benzhydrol) zu Malachitgrün.

Ferner:

Malachitgrün zu Chromgrün wie Rosamin zu Rhodamin.
Malachitgrün zu Chromgrün wie Benzaurin zu Phenolphtaleïn.
Malachitgrün zu Rhodamin wie Benzaurin zu Fluoresceïn.
Chromgrün zu Rhodamin wie Phenolphtaleïn zu Fluoresceïn.

II. Chinolin- und Acridinfarben.

Chinoline und Acridine sind ziemlich schwache Chromogene, deren Natur durch den Eintritt auxochromer Amidogruppen nur in geringem Grade entwickelt wird. Die einfachen Amidoderivate, sind gelb gefärbt aber noch keine Farbstoffe, dagegen sind die Diamidoderivate ausgesprochene gelbe Farbstoffe. Hauptsächlich kommt, wie bei den Phenylmethanen, der Farbcharakter durch amidirte Phenylgruppen zur Entwickelung.

Hydroxylirte Oxykörper kommen nicht vor.

Chinolin verhält sich zu Acridin wie Naphtalin zu Anthracen.

Beide enthalten den Pyridinring, welcher hier ohne Zweifel als chromophore Gruppe fungirt.

Bei den Chinolinfarben ist vielleicht das Chinolin eigentlich gar nicht das eigentliche Chromogen, da dieselben nie aus

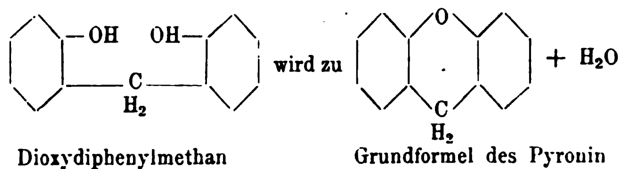
einem Chinolin, sondern aus Gemengen desselben mit seinen Homologen entstehen, wie solches ja auch bei den Phenylmethanfarbstoffen der Fall ist, wo Gemenge des Anilins mit seinen Homologen (Toluidin etc.) zur Verwendung kommen.

Die Chinolinfarbstoffe dürften also analog den Phenylmethanfarbstoffen constituirt sein, so dass ein Methankohlenstoff mehrere Chinolinringe mit einander verkettet.

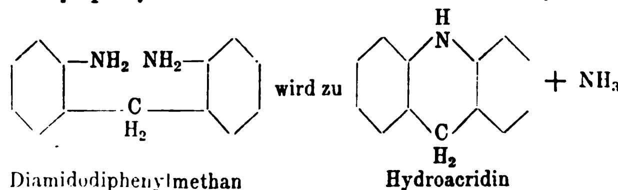
Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Acridinfarben.

Das Acridin steht in naher Beziehung zum Diphenylmethan, das Phenylacridin zum Triphenylmethan.

Aus den zweimal in Orthostellung hydroxylirten Derivaten des Di- und Triphenylmethans entstehen unter Wasserabspaltung Anhydride, die einen aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildeten neuen sechsgliedrigen Ring enthalten (Pyronin, Fluoresceïn etc.). Aus den in Orthostellung amidirten Di- und Triphenylmethanen entstehen dagegen unter Ammoniakabspaltung die Hydroacridine.



Dioxydiphenylmethan Grundformel des Pyronin

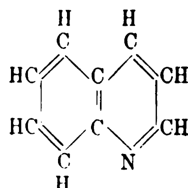


Diamidodiphenylmethan Hydroacridin

Wie alle einfach constituirten Farbkörper sind sie im wesentlichen gelb und, wie die ähnlich constituirten Pyronine, fluorescirend.

a) Die Chinoline.

Das Chromogen Chinolin, von dem sie sich ableiten, hat folgende Constitution:

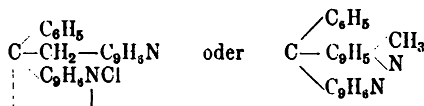


Im übrigen haben diese Farbstoffe eigentlich nur theoretisches Interesse.

Praktisch kommen in Betracht nur folgende wenige Farbstoffe:

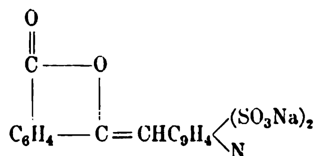
1. Das Chinolinblau oder Cyanin. Löst sich in Fett, dasselbe färbend.

2. Das Chinolinroth (fluorescirt, färbt Seide, aber sehr säure- und lichtunecht; dient daher, wie Cyanin, zum Sensibiliren photographischer Platten); seiner Herstellung nach den Triphenylmethanen (Malachitgrünfarben) verwandt.

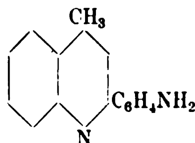


Azalin = Gemisch von Chinolinblau und Chinolinroth.

3. Das Chinolingelb S (eine Disulfosäure des Chinophtalon oder basischen Chinolingelb, die für Wolle und Seide verwandt wird)



4. Das Flavanilin. Chlorhydrat des α-Paramidophenyl-γ-Lepidins.



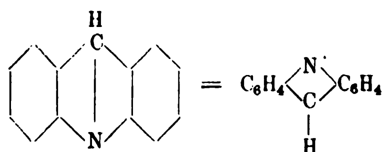
Die Amidogruppe durch eine Oxygruppe ersetzt, ergiebt Flavenol, welches sowohl basische wie saure Eigenschaften besitzt.

4a. Das Flavanilin S (Sulfosäure des voranstehenden).

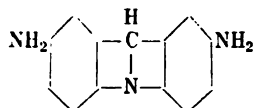
Zu den Chinolinen gehört auch das Berberin, das färbende Princip des natürlichen Farbstoffes der Berberitzenwurzel.

b) Die Acridine.

Die Stammsubstanz, die Base Acridin, von der diese Farbstoffe sich ableiten, hat folgende Constitution:



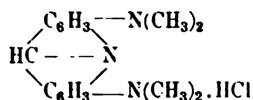
α) Diamidoacridine leiten sich von folgender Formel ab:



Hierher gehört:

1. Das Acridinorange (**Acridinroth** von A. **Leonhardt**), welches analog dem Diphenylmethan Pyronin zusammengesetzt ist. Es fluorescirt (besonders auf Seide) und hat zur Baumwolle solche Affinität, dass es selbige schon direct substantiv ohne Tanninbeize färbt.

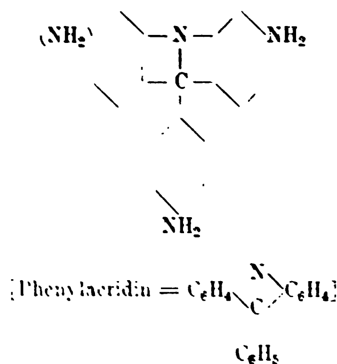
Es ist Diamidotetramethylacridin,



kommt als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel.

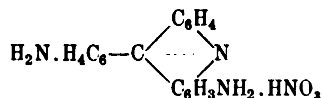
2. **Acridinscharlach** (Gemisch von Acridinroth und Pyronin).

β) Die **Amidophenylacridine** sind den Triphenylmethanen (Rosaminen) analog. Sie leiten sich ab von der Formel:

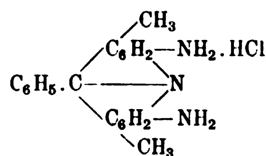


Hierher gehört:

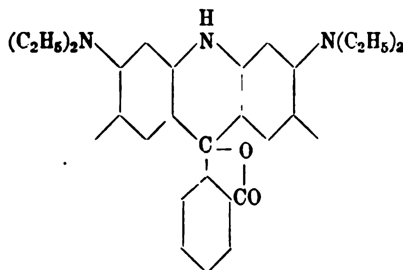
1. Das Chrysanilin, dessen salpetersaures Salz als Phosphin in den Handel kommt = Diamidophenylacridinnitrat (Seidenfarbstoff). Es hat die asymmetrische Formel:

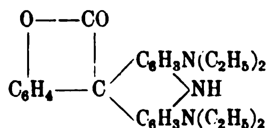


2. Das dem Chrysanilin homologe und isomere Benzoflavin. Es hat die symmetrische Formel:

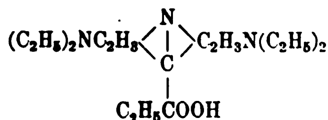


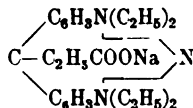
3. Das Flaveosin. Es ist entweder ein inneres Anhydrid der Tetraaethyldiamido-Hydroacridincarbonsäure.





oder es ist eine Tetraaethyldiamido-Phenylacridincarbonsäure.



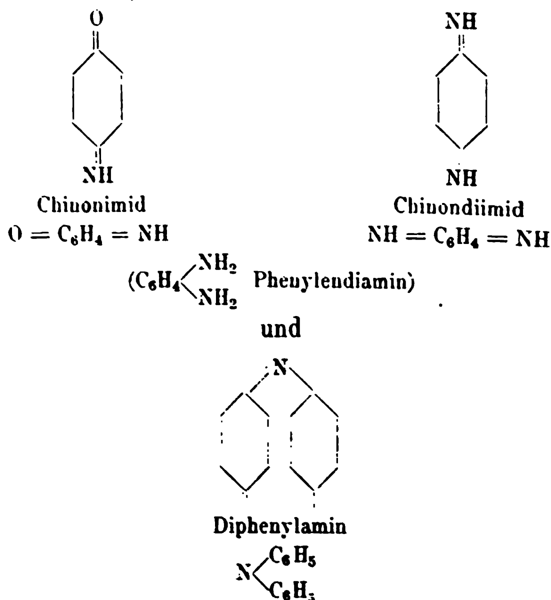


Es fluorescirt, färbt Seide in schwach saurem Bade.

Es verhält sich also: Acridinroth zu Benzoflavin zu Flaveosin wie Pyronin zu Rosamin zu Rhodamin.

III. Chinonimidkörper oder Diphenylaminfarben.

Die Grundformeln, auf welche sich alle diese Farbstoffe zurückführen lassen, sind:

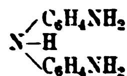


Indamine, Indophenole, Oxazine und Thiazine sind Derivate des hypothetischen p-Chinondiimid, Eurhodine und Safranine des o-Chinondiimid (s. S. 372 und 380).

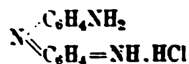
a) Indamine und Indophenole.

α) Das Indamin = Diamidodiphenylamin.

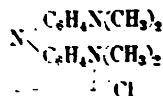
Seine Leucobase ist:

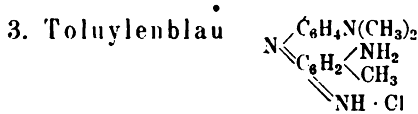


1. Phenylenblau ist das einfachste Indamin



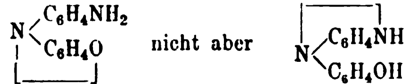
2. Bindscheidlers Grün = Tetramethylphenylenblau



3. Toluylenblau 

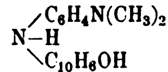
Die Indamine sind gegen Säuren sehr wenig widerstandsfähig.

β) Das Indophenol. Die einfachste Formel wäre:



weil der Körper schwach basisch ist und keine phenolartigen Eigenschaften zeigt.

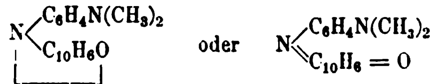
Es kommt aber nur vor ein Körper, der als Leucoverbindung (Indophenolweiss) die Zusammensetzung hat:



Dieses Indophenolweiss hat sauren phenolartigen Charakter und daher Affinität zu den Gespinnstfasern.

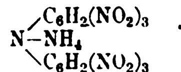
Durch Oxydation entsteht aus ihm der Farbstoff:

1. Indophenolblau.



Es ist chemisch indifferent, ohne Affinität für Gespinstfasern, ausserdem sehr säureempfindlich. Bei der Indigoküpe wird daher nur das reducirte Leucoindophenol verwendet.

b) Aurantia.

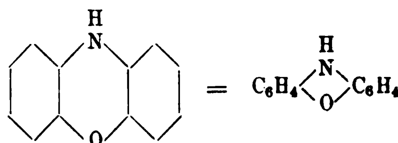
Das Aurantia, Kaisergelb = Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamin,  welches als Amindipikrinsäure zu den Nitrofarbstoffen gehört.

c) Meldola'sche Farbkörper. Oxazine und Oxazone.

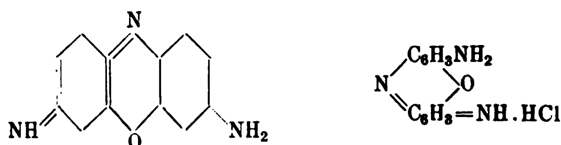
Hier sind die beiden Benzolkerne eines Indaminrestes durch ein Sauerstoffatom ringförmig verkettet, welches zum chromophoren Bindestickstoff die Orthostellung einnimmt.

Es sind im wesentlichen Baumwoll-(Tannin)Farbstoffe, die von den Indophenolen blos durch die verschiedene Art der Bindung des Sauerstoffs unterschieden sind; hierdurch erhält der Körper nicht indifferenten, sondern basischen Charakter und vor allem eine grössere Säureechtheit.

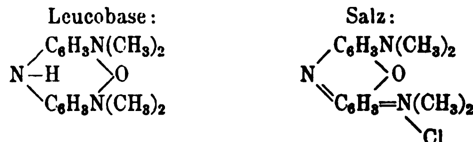
Der Grundstoff, von dem sie sich ableiten, ist das Phenoxazin.



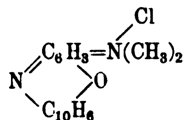
α) 1. Oxonin = Diamidophenoxazin



α 2. Capriblau, Tetramethyloxonin = Tetramethylamidodiphenazimchlorid.

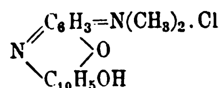


α 3. *β*-Naphtolblau, Meldolas Blau, Neublau = Dimethylnaphtophenazimchlorid (Dimethylphenylammonium-*β*-Naphtoxazim)

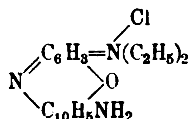


welches isomer dem Indophenolblau ist, aber den Sauerstoff an anderer Stelle und anders gebunden enthält. Sehr empfindlich gegen Alkalien.

α 4. Muscarin, Campanulin = Hydroxylirtes Naphtolblau

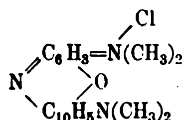


α 5. Nilblau = Amidirtes Naphtolblau

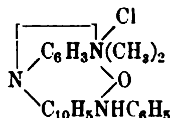


Das benzylirte Nilblau B B ist gegen Alkalien so empfindlich, dass es noch besser wie Jodeosin zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Glassorten verwendbar ist.

α 6. Neumethylenblau, Methylaminblau = dimethylirtes Nilblau, Diamidotetramethylnaphtophenazimchlorid.

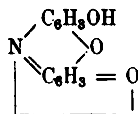


α 7. Cyanamin = phenylirtes Nilblau



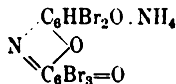
ist alkalibeständiger als Naphtolblau.

β) 1. Resorufin = Oxydiphenoxazon

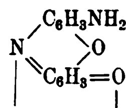


Die alkalischen Lösungen zeigen prachtvolle zinnoberrothe Fluorescenz.

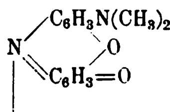
β 2. Resorcinblau, Bleu fluorescent = Ammoniaksalz des Tetrabrom- und Hexabromresorufin. Erzeugt auf Seide stark roth fluorescirende Färbungen.



β 3. Resorufamin = Amidoresorufin



β 4. Dimethylresorufamin (Dimethylamidooxazon)

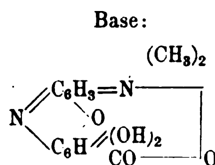


(cf. die Formel von Muscarin).

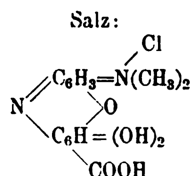
Hierher auch Lacmoid, welches durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrigsaurem Natron entsteht; sehr säureempfindlich.

β 5. Gallocyanin = Dimethylamido-Oxyoxazoncarbonsäure.

Base:



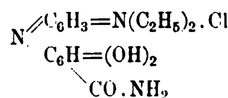
Salz:



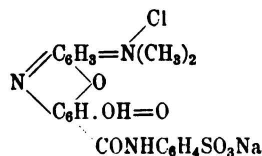
Da die Dimethylammoniumgruppe durch die Carboxylgruppe abgesättigt ist, so zeigt es sowohl saure als basische Eigenschaften; die sauren überwiegen aber. Es ist ein Beizenfarbstoff und wird sein Chromlack für Wolle und Baumwolle verwandt. Man druckt es mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft dann.

β 6. Prune = Gallocyaninmethyläther (Dimethylphenylammoniumchloriddioxyphenoxazincarbonsäuremethyläther). Es ist eine ausgesprochene Base und färbt als solche tannirte Baumwolle, als Carbonsäure aber fixirt es sich auch auf Chrombeizen.

β 7. Cölestinblau, Coreïne. Gallocyaninamid; ist ein basischer Tanninfarbstoff, der aber auch zu unpräparirter Baumwolle gewisse Affinität zeigt, meist aber auf Chrombeize verwandt wird.



β 8. Gallusblau, Tanninindigo, Delphinblau

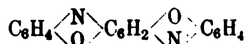


Bisulfit eines Gallocyaninanilid. Dieser Sulfofarbstoff zieht auf Tannin und in Folge seiner Carboxylgruppe auch auf Chrombeizen.

β 9. Alizaringrün (Chrombeizen grün)



β 10. Triphendioxazin



orangeroth, grün fluorescirend.

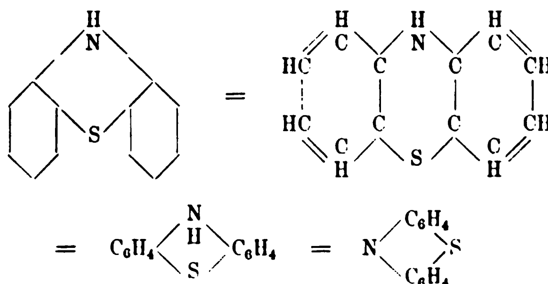
Es verhält sich also Bindscheidler's Grün zu Capriblau etwa wie Auramin zu Pyronin.

Prune zu Gallocyanin etwa wie Anisolin zu Rhodamin.

d) Lauth'sche Farbstoffe. Thiazine und Thiazone.

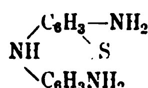
Hier ist der ringbildende Sauerstoff der Oxazine durch Schwefel ersetzt, wodurch die Farbstoffnatur noch mehr verstärkt wird (cf. Benzophenon und Thioketon). Auch diese Farbstoffe sind bei weitem säureechter als die Indamine, was eben in der Ringbildung durch den elektronegativen Schwefel seinen Grund haben dürfte.

Wie die Indamine vom Diphenylamin, so leiten diese Körper sich ab vom Thiodiphenylamin

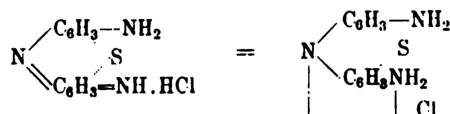


α) 1. Thionin = Diamidothiodiphenylamin, Amidodiphenthiazim, Lauth'sches Violett.

Leucobase

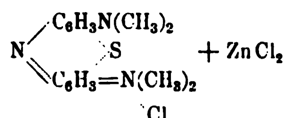


Farbstoff



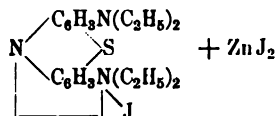
α 2. Gentianin = Dimethylthionin.

α 3. Methylenblau = Tetramethyldiphenazimchlorid, das als Chlorzink-Doppelsalz in den Handel kommt.

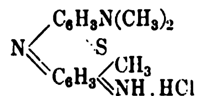


Wie alle Ammoniumbasen für Wolle und Seide nicht geeignet, dagegen zeigt es einige Affinität schon für unfixirte Baumwolle.

Aethylenblau

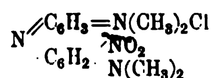


α 4. Toluidinblau

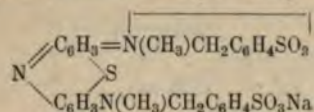


(cf. Formel des Toluylenblau).

α 5. Methylengrün (Nitromethylenblau) entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure aus Methylenblau.

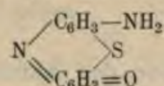


α 6. Thiocarmin = Dibenzyl-Methylenblaudisulfosäure

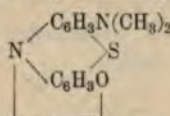


Es verhält sich Phenylenblau zu Oxonin zu Thionin wie Bindscheidler's Grün zu Capriblau zu Methylenblau.

β) 1. Thionolin = Amidothiazon, Thioresorufamin

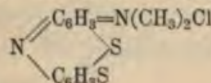


β 2. Methylenviolett, Dimethylthionolin

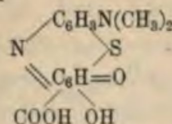


entsteht aus Methylenblau durch Kochen mit Lauge, ist in alter gereifter Methylenblaulösung enthalten, sowie in Löffler's alkalischem Methylenblau, in Unna's polychromem Methylenblau, sowie in Nocht's Methylenblau. Auf ihm beruht die Kernfärbung der Malariaplasmodien, sowie die Rothfärbung der Mastzellengranulationen.

β 3. Methylenroth = Schwefelmethylenviolett

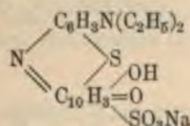


β 4. Gallothionin



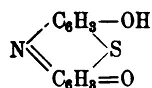
Ist wie das Gallocyanin ein Beizenfarbstoff, namentlich für Chromoxyd, besitzt ebenfalls schwach saure und zugleich schwach basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze.

β 5. Brillantalizarinblau. Ein o-Oxynaphtochinonimidderivat



Sein Chromlack zum Färben der Schafwolle.

β 6. Thionol, Oxythiazon, Dioxythiodiphenylimid

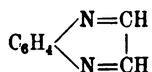


hat gleichzeitig schwachen Basen- und stärkeren Säurecharakter.

Es verhält sich Capriplau zu Methylenblau wie Pyronin zu Schwefelpyronin.

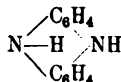
e) Gruppe der Azinfarben.

Alle diese Farbstoffe können als Derivate des Chinoxalins,

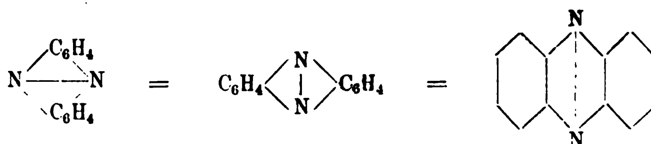


also eines Azins aufgefasst werden, dessen einfachster Repräsentant das Hydrophenazin ist, welches entsteht, wenn der ringbildende Sauerstoff des Phenoxazins durch die Imidgruppe ersetzt wird. Hierdurch wird der Farbbasencharakter stärker, ebenso wie bei Umwandlung eines Amidobenzophenons in ein Ketonimid.

Hydrophenazin (Leucobase) =



1. Phenazin =

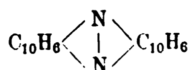


(wie das sechsgliedrige Anthracen aus drei Ringen bestehend).

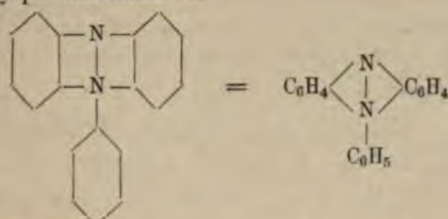
2. α-Naphtolphenazin =



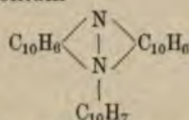
3. Naphtazin =



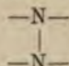
4. Phenylphenazonium =



5. Naphtylnaphtazonium



Das Chromophor der ganzen Klasse ist also die Azingruppe



in der die vier freien Werthigkeiten der beiden Stickstoffatome auf aromatische Reste abgesetzt werden, wobei Azine und Azoniumbasen entstehen.

Die Azine und Azoniumbasen sind indess bloss schwach basische Chromogene; erst durch den Eintritt von auxochromen Gruppen werden sie zu Farbstoffen. Die Hydroxyle erzeugen schwach saure Farbstoffe von geringem Färbevermögen; durch Eintritt von Amidogruppen wächst die Basicität und der Farbstoffcharakter. Erst bei den Diamidoderivaten kommt die Farbnatur zur vollen Geltung.

Dass nicht sowohl diese Amidogruppen die Träger der salzbildenden Eigenschaften sind, sondern auch den Azingruppen eine solche Rolle zukommt, ergiebt sich daraus, dass durch Einführung von Acethylresten in die Amidogruppe der Basencharakter zwar herabgedrückt, aber nicht aufgehoben wird. Das Gleiche ergiebt sich aus dem Verhalten der mehrsäurigen Salze und der entsprechenden Diazoverbindungen. Die Diamidoazine bilden 3 Reihen von Salzen, in denen die einsäurigen roth, die zweisäurigen blau, die dreisäurigen grün sind; nur die einsäurigen sind beständig, die beiden letzteren werden schon durch Wasser zersetzt.

Führt man in ein solches Azin eine Diazogruppe ein, so bildet diese beständige blaue Salze (z. B. Indoïnblau), eine zweite Diazo-

gruppe bildet beständige grüne Salze. Da aber nur die Amidogruppe Diazogruppen binden kann, und diese Umwandlung den Säuregehalt um ein Molekül vermehrt, so ergiebt sich, dass der in den rothen Salzen vorhandene Säurerest nur an die Azingruppe gebunden sein kann. Da sich ferner die amidirten Azine nie mit der Farbe der mehrsäurigen, sondern nur der der einsäurigen Salze auf der Faser fixiren, so muss auch hier die Azingruppe diese Verbindung vermitteln.

Bei den niedriger amidirten Azinen scheinen beide Stickstoffatome unter Umständen Säure fixiren zu können, wenigstens lässt die mannigfaltige Farbenveränderung, welche viele dieser Körper durch Säuren erleiden, darauf schliessen.

Die Azinfarbstoffe zeigen häufig Fluorescenz, bei manchen in der alkoholischen Lösung der Salze, bei anderen in der ätherischen Lösung der Base. Die alkylirten Amidoderivate sind violett, ebenso wie die Alkylderivate des Fuchsins.

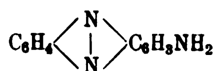
[Amethystviolett zu Safranin wie Methylviolett zu Fuchsin.]

α) **Eurhodine** und **Eurhodole.**

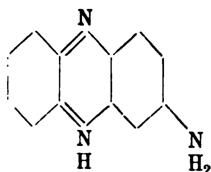
Es sind die Amido- resp. Oxyderivate der Azine

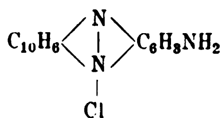
Die Basen sind meist röthlich-gelb, die einsäurigen Salze roth. Seide färben sie anfangs roth, doch geht die Färbung schon beim Waschen mit Wasser in die gelbliche Färbung der Base über.

1. Amidophenazin

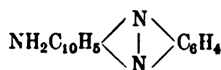


2. Eurhodin = Naphtolamidophenazin



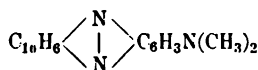


3. Amidonaphtolphenazin

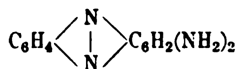


} haben nur theoretisches Interesse.

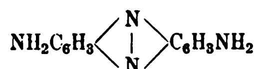
4. Dimethyleurhodin



5. Unsymmetrisches Diamidophenazin

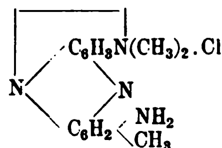


6. Symmetrisches Diamidophenazin



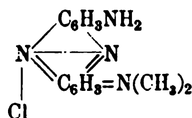
(4.–6.) haben nur theoretisches Interesse.

7. Toluylenroth, Neutralroth, as-Dimethyldiamidotoluphenazin

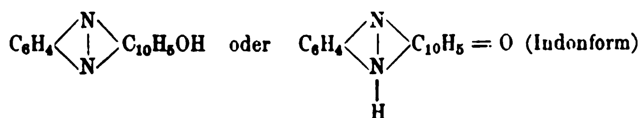


Färbt schon unfixirte Baumwolle, durch Alkalien gelb gefärbt. Bildet Chlorzinkdoppelsalze und blaue Diazokörper.

8. Toluylenviolett, Neutralviolett, as-Dimethyldiamidophenazin

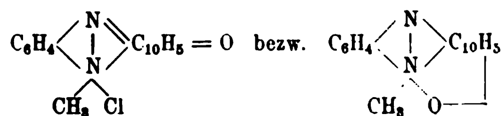


9. α-Naphteurhodol = Oxynaphtophenazin



hat sowohl Basen wie Phenolcharakter.

10. Naphteurhodolmethyläther



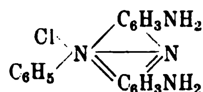
ist eine Methylphenazoniumbase.

β) **Safranine** und **Safranole.**

Es sind die Amido- und Oxyderivate der Azoniumbasen.

Die Safranine haben auffallend starken Basencharakter, welcher in vieler Hinsicht an die quaternären Ammoniumbasen erinnert. Auch besitzen sie den für diese Körper charakteristischen bitteren Geschmack. Die freie Base hat dieselbe Färbung wie das einsäurige Salz. Ursache der starken Basicität ist die Azingruppe.

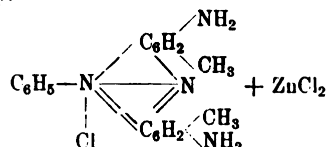
1. Phenosafranin = Diamidophenazinphenylchlorid



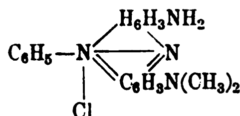
färbt schon ungebeizte Baumwolle.

Die Safranine des Handels sind Gemische von Phenosafranin und Tolusafranin und meist mit Chrysoidin oder Auramin versetzt.

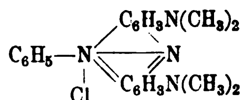
2. Safranin, Tolusafranin



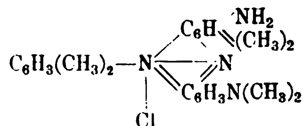
3. Dimethylphenosafranin, Giroflé, Fuchsia



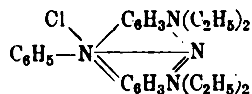
4. Tetramethylsafranin, Safraninviolett



5. Tannin-Heliotrop, Dimethylxyloylosafranin

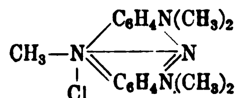


6. Amethyst = Tetraaethylsafraninchlorid bildet Chlorzinkdoppelsalze



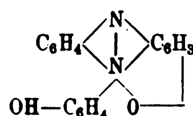
7. Clematin, Dimethyltolusafranin.

8. Diamidotetramethyl-Methylphenazonium, Echtneutralviolett



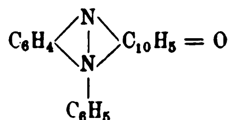
Dieser Körper wird durch Alkalien nicht wie die alkylirten Phenylphenazoniumbasen (Safranin) verändert.

9. Safranol



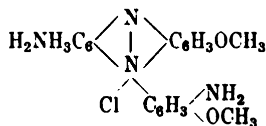
hat saure und schwach basische Eigenschaften.

10. Naphtosafranol (Rosindonform)

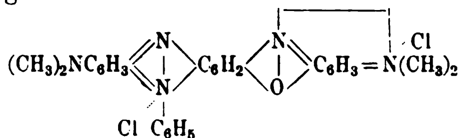


(cf. Naphteurhodolmethyläther).

11. Safranisol



12. Teigschwarz



ist zugleich Azin und Oxazin. Färbt tannirte Baumwolle blauschwarz.

Es verhält sich Eurhodin zu Safranin wie Acridinroth zu Benzoflavin.

Es verhält sich ferner Pyronin zu Capriblau wie Acridinroth zu Eurhodin, oder richtiger Capriblau zu Eurhodin wie Pyronin zu Acridinroth.

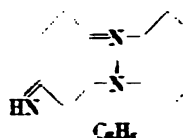
γ) **Induline** und **Indone.**

Die blauschwarzen Farbstoffe, die aus Aminen und Azokörpern entstehen, heissen Induline, die grünlichgrauen, aus Nitrobenzol oder Nitrophenol entstandenen, Nigrosine, die meist wechselnde Mengen Fluorindine enthalten.

Die meisten basischen Induline sind nur spritlöslich; will man ihre Nuance substantiv für Wolle in wässriger Lösung benutzen, so muss man die sauren Sulfoproducte derselben anwenden; indess giebt es auch einige basische wasserlösliche Induline (Paraphenylenblau, Indazin). Chlorhydrinblau und Acetinblau sind die Lösungen der spritlöslichen Farbstoffe in Chlorhydrin und Acetin (Glycerinacetat), welche Körper, wie auch Aethylweinsäure, die Bildung von Tanninlack auf Baumwolle vermitteln. Beim Dämpfen wirkt das Acetin lösend auf den Farbstoff, wird aber schliesslich in Glycerin und Essigsäure gespalten; durch Verflüchtigung der letzteren schlägt sich der Lack unlöslich auf der Faser nieder.

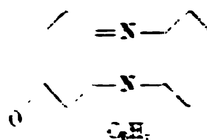
Die Grundformel des einfachsten Indulins, von der sich alle übrigen ableiten, ist:

Benzolindulin (Imidosafranin)

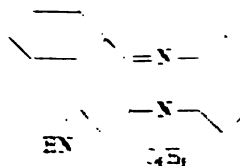


Es sind also Parachinonimidderivate.

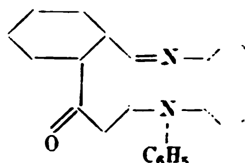
Das einfachste Benzolindon hat die Formel:



Das einfachste Rosindulin hat die Formel:

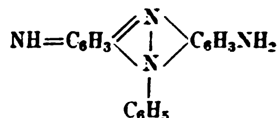


Das einfachste **Rosindon** ist:

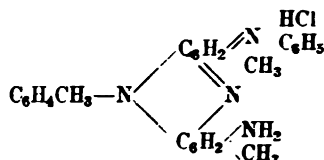


ist den Naphteurhodoläthern und Safranolen nahestehend.

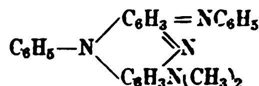
1. **Phenomauvein** = Amidoindulin, Violanilin, Perkin's Violett



2. **Mauvein.** Sein Sulfat heisst Rosolan

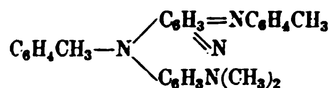


3. **Indazin** = Monophenylmonamidodimethylindulin (Dimethylphenomauvein)

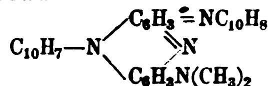


ist wasserlöslich. Die Salze sind blau, die Base ist roth.

4. **Paraphenylenblau**

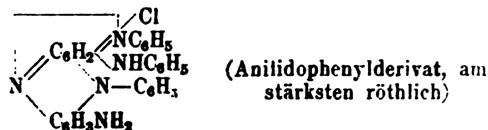


5. **Naphtazinblau**

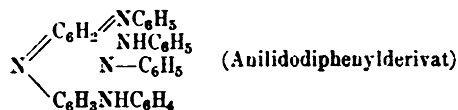


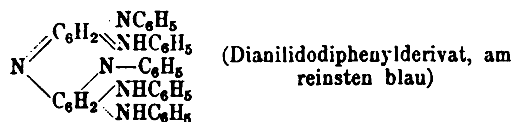
besonders seine Sulfosäure im Gebrauch.

6. **Spritinduline**

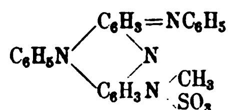


(Anilidophenylderivat, am stärksten röthlich)

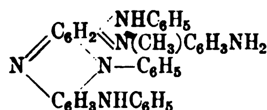

(Anilidodiphenylderivat)


(Dianilidodiphenylderivat, am reinsten blau)

6a. Ihre Sulfosäuren sind die Induline R und B, z. B. auch Phenylamidomethylindulinsulfosäure



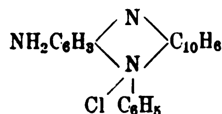
7. Paratoluylenblau



färbt schon ungebeizte Baumwolle.

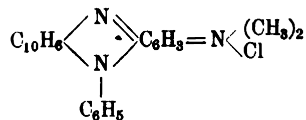
δ) Aposafranine.

Aposafranin

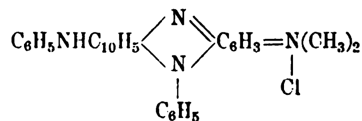


α) Isorosinduline, sind blau wie die Induline.

1. Neutralblau

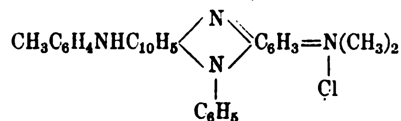


2. Azingrün, Anilidodimethylisorosindulinchlorid



2a. Azingrün S, Sulfosäure des vorigen.

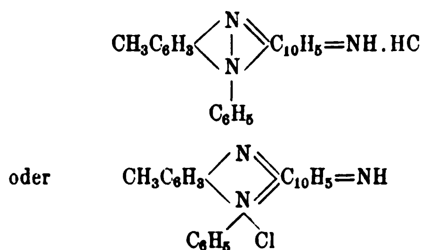
3. Basler Blau



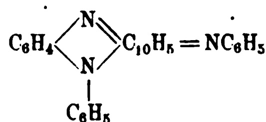
3a. Basler Blau S, seine Sulfosäure.

b) Rosinduline, sind roth.

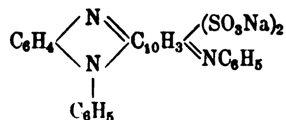
4. Indulinscharlach



5. Phenylrosindulin (Rhodindin)

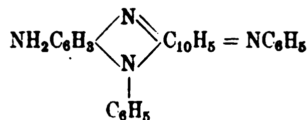


5a. Azocarmin G, Rosazin = Phenylrosindulindisulfosäure

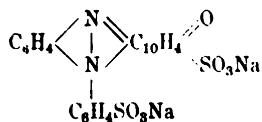


Azocarmin B die Trisulfosäure.

6. Amidophenylrosindulin

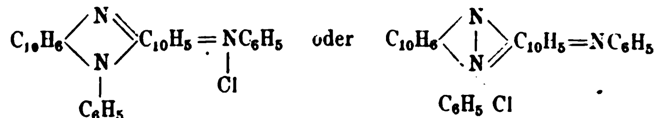


7. Rosindulin G = Rosindondisulfosäure



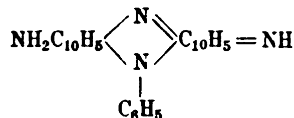
c) Naphtosafranine.

8. Phenylnaphtindulin



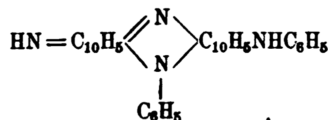
fluorescirt.

9. Amidonaphtindulin. Naphtylroth



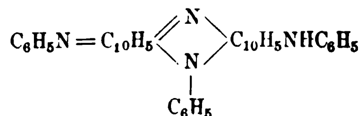
9a. Naphtylroth S, Sulfosäure des vorigen.

10. Naphtylviolett = Anilidonaphtindulin, Phenylnaphtylroth



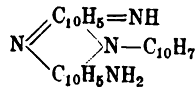
fluorescirt stark, färbt Seide sehr schön.

11. Naphtylblau = Phenylnaphtylviolett



10a. Naphtylsäureviolett } Sulfosäuren der vorigen.
11a. Walkblau }

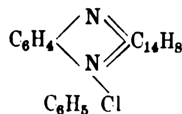
12. Magdalaroth, Naphtalinroth



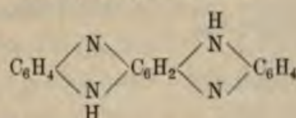
fluorescirt sehr schön.

ε) **Chinoxaline.**

1. Flavindulin

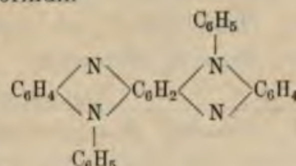


2. Homofluorindin, Triphendiazin

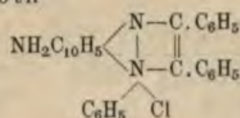


fluorescirt violettroth, Salze grünblau.

3. Diphenylfluorindin



4. Chinoxalinroth



IV. Zusammenstellung und Uebersicht einiger analog constituirter Farbkörper.

	C $<$ C_6H_2OH C_6H_5 C_6H_4OH Benzaurin	C $<$ C_6H_4OH C_6H_4COOH C_6H_4OH Phenolphtaleïn	[CO $<$ C_6H_4OH C_6H_4OH] Dioxybenzophenon
		C $<$ C_6H_3OH C_6H_4COO $>$ O C_6H_3OH Fluoresceïn	[CO $<$ $C_6H_2(OH)_2$ $>$ O $C_6H_2(OH)_2$] Tetraoxyxanthon
C $<$ $C_6H_4N(CH_3)_2$ NH_2 $C_6H_4N(CH_3)_2$ Auramin	C $<$ $C_6H_4N(CH_3)_2$ C_6H_5 $C_6H_4N(CH_3)_2$ Malachitgrün	C $<$ $C_6H_4N(CH_3)_2$ C_6H_4COOH $C_6H_4N(CH_3)_2$ Chromgrün	
C $<$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ H $>$ O $C_6H_2N(CH_3)_2$ Pyronin	C $<$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ C_6H_5 $>$ O $C_6H_3N(CH_3)_2$ Rosamin	C $<$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ C_6H_4COO $>$ O $C_6H_4N(CH_3)_2$ Rhodamin	

$C_6H_3N(CH_3)_2$ $C-H > N$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Acridinroth	$C_6H_3N(CH_3)_2$ $C-C_6H_5 > N$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Benzoflavin	$C_6H_3N(CH_3)_2$ $C-C_6H_4COO > N$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Flaveosin	
$C_6H_4N(CH_3)_2$ $N-H$ $C_6H_4N(CH_3)_2$ Bindscheidler's Grün			
$C_6H_3N(CH_3)_2$ $N-H > O$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Capriblau			
$C_6H_3N(CH_3)_2$ $N-H > N$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Neutralviolett	$C_6H_3N(CH_3)_2$ $N-C_6H_5 > N$ $C_6H_3N(CH_3)_2$ Amethyst		$C_6H_2(OH)_2$ $\left[CO \quad CO \right]$ $C_6H_2(OH)_2$ Alizarinbordeaux

V. Azofarbstoffe.

Sie sind die wichtigsten sämmtlicher Anilinfarben, die nicht nur fast allen natürlichen Farben und den übrigen Anilinfarben den Rang streitig machen, sondern auch — wie besonders die Ponceau, Tuchroth, Nitranilinroth, Dianisidinblau u. s. w. — einen grossen Theil der Alizarinfarben verdrängt haben.

Ihre chromophore Gruppe ist $—N{=}N—$, deren beide freie Valenzen mit aromatischen Kernen verbunden sind. Dadurch entstehen Substanzen, die nach dem Typus $C_6H_6N{=}NC_5H_5$ constituirt sind und die Chromogene dieser Gruppe von Körpern repräsentiren; d. h. sie sind gefärbt, aber färben die Faser noch nicht. Erst durch Hinzutreten basischer oder saurer auxochromer Gruppen entstehen Farbstoffe. Ihre Zahl ist Legion. Wir beschränken uns, die wichtigsten anzuführen, speciell auch solche, deren Constitution zu Versuchen in der mikroskopischen Technik anregen könnte.

Im Allgemeinen gelten die Azokörper, bei welchen zwischen Chromophor und Auxochrom Orthostellung vorliegt, technisch

für brauchbarer als die Körper der Parareihe, weil letztere die Eigenschaft haben, unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien ihre Farbe zu ändern. Z. B. sind die β-Naphtol-Tropäoline beständiger als die des α-Naphtols. Bei der Herstellung der Azokörper tritt aber gesetzmässig die Diazogruppe zu einer vorhandenen OH- oder NH_2-Gruppe zuerst in Parastellung. Erst wenn diese besetzt ist, findet der Eintritt in Orthostellung statt. Was die Constitution der Azofarbstoffe anbetrifft, so ist es zweifelhaft, ob die Oxyazoverbindungen nicht besser zu den Hydrazonen zu rechnen sind.

Für das Oxyazobenzol z. B. kommen 2 Formen in Betracht: die Azoform: $C_6H_5N=N—C_6H_4OH$, und die Hydrazonform: $C_6H_5—NH—N=C_6H_4=O$.

Besonders scheint diese Hydrazonformel für die von β-Naphtol sich ableitenden Körper geeignet. (Im Uebrigen siehe Allgem. Theil, S. 11 ff.)

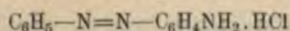
Die gewöhnlichen Azofarben entstehen durch Diazotirung von Amidobenzol und Amidonaphtalin mit Anilin und Phenol, oder Naphtylamin und Naphtol.

Anilin = $C_6H_5NH_2$, Naphtylamin = $C_{10}H_7NH_2$.

a) Einfache Azokörper des Anilin und Naphtylamin.

α) **Amidoazobenzol** (Anilinazoanilin) und seine Derivate.

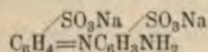
1. Amidoazobenzol, Anilingelb



$$C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2.HCl$$

(cf. die Formel des einfachsten Azinkörpers, Amidophenazin, S. 380). Schwacher Farbstoff; dient nur zum Färben von Lacken.

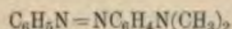
1a. Säuregelb



$$C_6H_4\begin{smallmatrix}/SO_3Na\\\end{smallmatrix}=NC_6H_3\begin{smallmatrix}/SO_3Na\\\end{smallmatrix}NH_2$$

Disulfosäure des vorigen.

2. Dimethylamidoazobenzol, Buttergelb (Anilinazodimethylanilin)



$$C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2$$

Wird von Lellmann zum Messen der Affinität von Säuren und Basen nach der optischen Methode benutzt. In Fetten löslich. Dient zum Färben der Butter.

2a. Mandarin, Helianthin, Tropäolin D, Chrysaurein, Methylorange, Goldorange (Sulfosäure des vorigen)



wird durch Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, sowie Amidosulfosäure, roth gefärbt). Im Gegensatz zu Phenolphtaleïn wird es auch nicht durch Kohlensäure und halb gebundene schweflige Säure alterirt und kann daher zum Titriren von Carbonaten und Bestimmung der freien schwefligen Säure als Bisulfit verwendet werden.

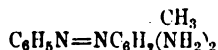
3. Diamidoazobenzol Chysoidin (Phenylazo-m-Phenylendiamin)



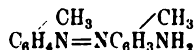
deutlich basischer Farbstoff.

Chysoidin + Safranin = Scharlach.
Chysoidin + Fuchsin = Cardinal.

4. Ceratinorange, Anilinazotoluylendiamin

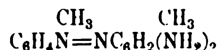


Spritgelb, Fettgelb, Amidoazotoluol

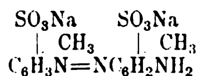


zum Färben von Fett und Butter.

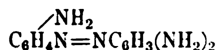
Chrysoidin R, Toluidinazotoluylendiamin



4a. Echtgelb, Amidoazotoluoldisulfosäure



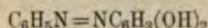
5. Triamidoazobenzol. Vesuvin, Phenylenbraun (Paraphenylendiaminazo-m-Phenylendiamin)



hat Affinität für unpräparirte Baumwolle.

β) **Oxyazobenzol** (Anilinazophenol) und seine Derivate.

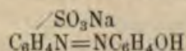
1. Dioxyazobenzol, Sudan G, Anilinazoresorcin



$$C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_2$$

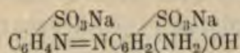
dient zum Färben von Spirituslacken und Fetten.

1a. Tropäolin Y, Sulfanilsäureazophenol



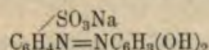
$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\ N{=}NC_6H_4OH\end{cases}$$

Phenoflavin, Metanilsäureazoamidophenolsulfosäure



$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\ N{=}NC_6H_2\end{cases}\begin{cases}SO_3Na\\ (NH_2)OH\end{cases}$$

Tropäolin O, Chrysoin S, Resorcingelb, Dioxyazobenzol-p-Sulfosäure, Sulfanilsäureazoresorcin



$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\ N{=}NC_6H_3(OH)_2\end{cases}$$

Färbt Wolle und Seide im sauren Bade, Baumwolle bei Zusatz von Alaun und Glaubersalz.

γ) **Anilinazonaphtole.**

Verschiedene Azofarbstoffe aus *β*-Naphtoldisulfosäuren und den höheren Homologen des Diazobenzols.

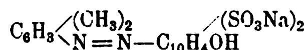
Es existiren 2 Disulfosäuren des *β*-Naphtols von Wichtigkeit, die R-Säure und die G-Säure. Ihre Entstehung ist folgende: Sulfonirt man *β*-Naphtol mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so entstehen zunächst 2 Monosulfosäuren, die Croceinsäure und die Schäffer'sche Säure. Beim weiteren Sulfoniren mit stärkerer Säure ergiebt die erstere ausschliesslich G-Disulfosäure, letztere ausser dieser auch R-Säure. Das Natronsalz der G-Säure ist in Alkohol leicht löslich, das der R-Säure sehr unlöslich.

Die G-Säure giebt, wie die Croceinsäure, stark gelbstichige Farbstoffe, während die Schäffer'sche und die R-Säure rothe, stark blaustichige Farbstoffe liefern. Die G-Säure liefert mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen des Naphtalins scharlachrothe Farbstoffe. Aus der Sulfosäure R entstehen schon mit den Diazokörpern der Benzolreihe rothe Farbstoffe, deren Tiefe im Allgemeinen mit der Moleculargrösse wächst.

Während also die früher betrachteten Azofarbstoffe durch Combination der Diazoverbindung eines sulfonirten Amins mit einem Phenol entstanden sind, sind die jetzt zu betrachtenden

durch Combination einer Phenolsulfosäure mit diazotirtem Amin entstanden.

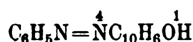
Hierher gehören die verschiedenen Marken des Scharlach, Ponceau und Bordeaux, deren allgemeine Formel ist:



Von diesen sind Derivate der G-Säure: Neu-Coccin, Ponceau 2G und Croceinscharlach, Krystallponceau, Crocein 3 B X; dagegen Derivate der R-Säure: Amaranth, Bordeaux S, Bordeaux B und Ponceau R—4R, Coccinin, Cochenillescharlach.

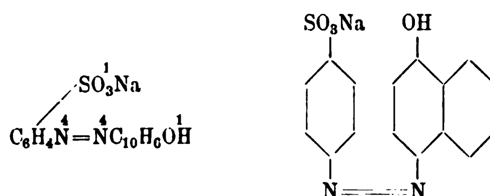
Durch Combination der Diazoverbindung eines sulfonirten Amins mit Phenol oder Naphtolsulfosäure entstehen andererseits: Brillantscharlach, Brillantponceau, Carmoisin, Pyrotin.

1. Sudan I, Azobenzol-α-Naphtol, Anilinazo-α-Naphtol

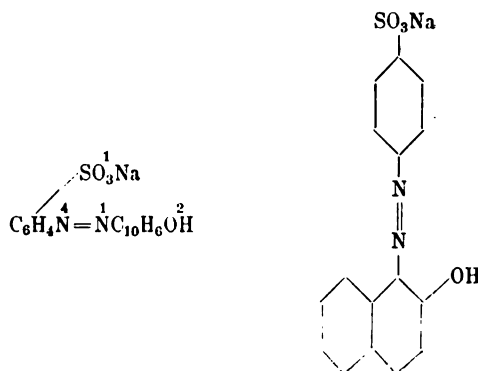


zum Färben von Spirituslacken.

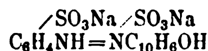
1a. Sulfanilsäureazonaphtol, Tropäolin OOO No. 1, Orange I, α-Naphtolorange



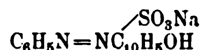
Tropäolin OOO No. 2, Orange II, β-Naphtolorange



Narceïn, Bisulfitverbindung des vorigen. Sulfanilsäure-hydrazo-β-Naphtolsulfosäure

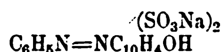


Crocein-Orange und Cochenillescharlach G, Anilin-azo-α-Naphtol(5)monosulfosäure und β-Naphtol(6)monosulfosäure

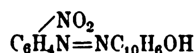


Orange G, Anilinazo-β-Naphtol(6.8)disulfosäure.

Ponceau 2 G, Anilinazo-β-Naphtol(3.6)disulfosäure



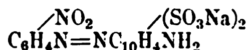
1b. Hierher gehöört auch das zu den obligaten Entwickelungsfarben gehörige unlösliche Nitranilinroth (Nitranilinazo-β-Naphtol)



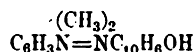
sowie die sich von ihm ableitende Sulfosäure Orange III No. 3



und das Apolloroth, Orseillersatz N, Orseillin, Nitranilinazonaphtylamindisulfosäure

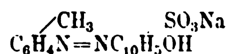


2. Sudan II, Xylidinazo-β-Naphtol

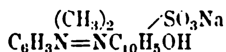


färbt Fette und Spirituslacke.

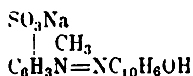
2a. Brillantorange O und Cochenillescharlach R 2, Toluidinazonaphtolsulfosäuren



Azococcin und Cochenillescharlach 4R, Xylidinazonaphtolsulfosäuren



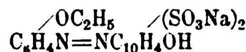
Kermesinorange, Toluidinsulfosäureazo-β-Naphthol



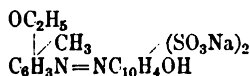
Anisolroth, Azoeosin, o-Anisidinazonaphtolsulfosäuren



Phenetolroth

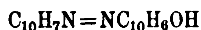


Kresolroth



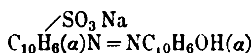
δ) Naphtylaminazonaphtole.

1. Sudanbraun, α-Naphtylaminazo-α-Naphtol



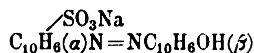
für Fette und Seifen.

1a. Echtbraun, Azochrombraun, Naphtionsäureazo-α-Naphtol[1])

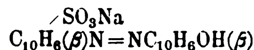


färbt Wolle im sauren Bade. Die Färbung wird durch nachherige Oxydation mit Chromsäure auf der Faser alkali- und säureechter, zugleich auch schöner und dunkler.

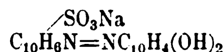
Roccelline, Rauracienne, α-Naphtylaminsulfosäureazo-β-Naphtol



Doppelbrillantscharlach



Roxamine, Naphtionsäureazo(2.7)dioxynaphtalin



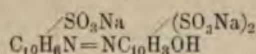
Palatinroth, Naphtorubin, α-Naphtylaminazonaphtol-(3.6)disulfosäure



---

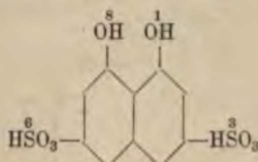
1) Naphtionsäure ist α-Naphtylamin(4)Sulfosäure.

Echtroth, verschiedene Naphtionsäureazonaphtolsulfosäuren, zum Beispiel



Die Chromotrope.

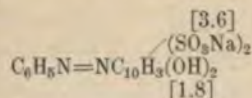
Als solche bezeichnet man gewisse Disulfosäuren des Dioxynaphtalins, die in Folge der Orthostellung ihrer beiden Hydroxyle Verwandtschaft zu Metallbeizen haben. Besonders kommen die beizenfärbenden Eigenschaften in den mit einer Disulfosäure des Peri-Dioxynaphtalins dargestellten Farbstoffen zur Geltung. Solche finden sich als Substitutionsproducte sowohl des Anilinazonaphtol wie des Naphtylaminazonaphtol ($\gamma . \delta$). Diese mit der Chromotropsäure



hergestellten Farbstoffe haben ausserdem die Eigenschaft, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in frappanter Weise modificirt wird. Färbt man mit denselben Wolle im sauren Bade, so erhält man schöne blaurothe Färbungen; nachträglich applicirte Thonerdesalze verwandeln aber diese Färbung in violett, Chromate in blau, Bichromate in blauschwarz. Besonders die hochmolecularen Producte liefern fast schwarze Färbungen. Im Gegensatz zu anderen Beizenfarben werden nämlich diese Chromotrope zuerst im sauren Bade gefärbt und dann erst mit Natr. bichrom. etc. behandelt. Für Seide sind sie wenig geeignet.

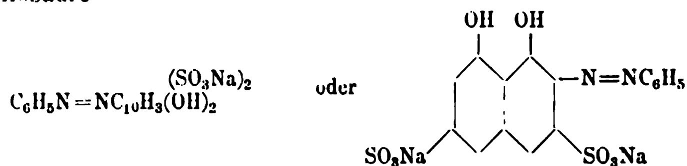
Aehnlich verhält sich noch ein natürlicher substantiver Baumwollfarbstoff, das Cachou de Laval.

Alle Chromotrope sind also nach dem Schema

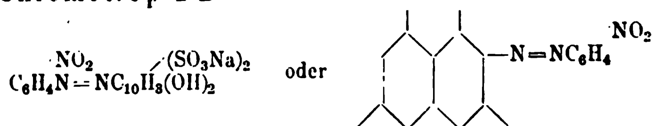


zusammengesetzt. Hierher gehören:

1. Chromotrop 2 R, Anilinazo(1.8)dioxynaphtalin(3.6)-disulfosäure

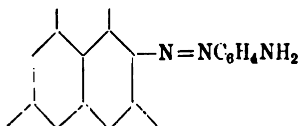


Chromotrop 2 B

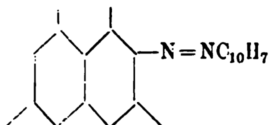


färbt Wolle im sauren Bade blauroth, mit wenig Bichromat + Essigsäure blau, mit viel Bichromat + Schwefelsäure schwarz.

Victoriaviolett, Azosäureviolett

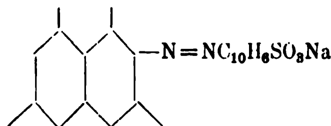


2. Chromotrop 10 B, Echtsäurefuchsin (Azosäurerubin), α-Naphtylaminazodioxynaphtalindisulfosäure



färbt substantiv seifenechter als gewöhnliches S-Fuchsin.

Chromotrop 8 B

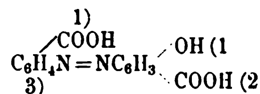


Azofarbstoffe aus Carbonsäuren.

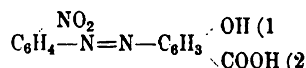
Auch diese zeigen facultative Affinität zu metallischen Beizen, namentlich zu Chromoxyd und finden sich sowohl bei Anilinazophenolen wie Naphtylaminazophenolen (β, γ). Am stärksten tritt

diese Affinität bei den **Orthocarbonsäurefarbstoffen** hervor und erreicht bei den **Salicylsäurefarbstoffen** (bei der Orthostellung von Carboxyl und Hydroxyl) ihren Höhepunkt.

1. Diazobenzolsalicylsäure (Amidobenzoësäureazosalicylsäure) = **Diamantgelb**



Nitrobenzol[Nitranilin-]azosalicylsäure



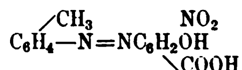
Paraverbindung = **Alizaringelb R**,

Metaverbindung = **Alizaringelb G**,

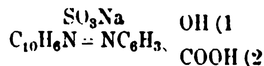
färbt Wolle direct im sauren Bade gelb, ausgiebiger und echter aber indirect auf Chrom.

Prager Alizaringelb = p- und m-Nitranilinazo-β-resorcylsäure; färbt gechromte Baumwolle rein gelb, gechromte Wolle bräunlich.

Nitrotoluidinazosalicylsäure = **Persischgelb**

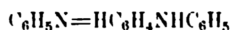


2. β-Naphtylaminsulfosäureazosalicylsäure = **Chromgelb**, **Beizengelb**

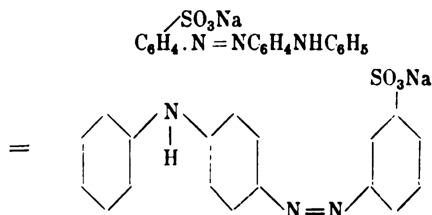


a[1]) Einfache Azokörper des Diphenylamin.

Genau genommen sind sie blosse Derivate des Amidoazobenzol (α), d. h. einfache Azokörper des Anilin und leiten sich als solche ab vom Phenylamidoazobenzol

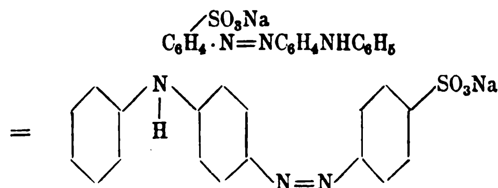


1. Metanilgelb, m-Amidobenzolsulfosäureazodiphenylamin, Phenylamido-m-azobenzolsulfosäure



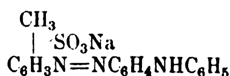
ein gebromtes Metanilgelb färbt schon ungebeizte Baumwolle.

Orange IV, Tropäolin OO, Diphenylaminorange. Sulfanilsäureazodiphenylamin, Phenylamido-p-azobenzolsulfosäure

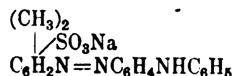


Citronin, Azosäuregelb, Indischgelb, Azoflavin S, Jasmin sind Nitroproducte des Metanilgelb und Orange IV, resp. Gemische beider.

Curcumein, Solidgelb



Luteolin



2. Seifenechtgelb, Amidobenzoësäureazodiphenylamin



färbt Wolle im Seifenbade direct, zieht aber auch auf Chrombeize.

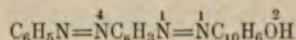
Es verhält sich also Methylorange zu Diphenylaminorange wie Wasserblau (Triphenylpararosanilinblausulfosäure) zu Rothviolett (Hexamethylpararosanilinviolettsulfosäure).

b) Diazotirte Farbstoffe.

Wie Anilin und Naphtalin durch Diazotirung mit Anilin und Phenol oder Naphtalin und Naphtol die einfachen Azofarbstoffe ergiebt, so können auch fertige Amidofarbstoffe weiter zu Polyazofarben diazotirt werden.

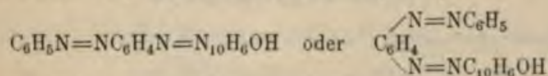
α) Azofarbstoffe höherer Constitution. Tetrazokörper.

a) Primäre Disazofarbstoffe: Hier sind einfache Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt worden. Die zu dieser Gruppe gehörigen Körper enthalten den Atomcomplex



Benzolazobenzol, Azo-β-Naphtol, Tetrazobenzol-β-Naphtol.

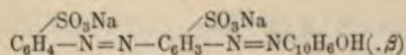
1. Sudan III, Amidoazobenzolazo-β-Naphtol



dient zum Färben von Fetten und Spritlacken.

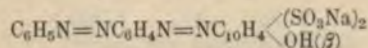
1a. Je nach der Stellung der Sulfosäuren in den Kernen entstehen Crocein- oder Scharlachfarben. Die Farbstoffe, die die Sulfogruppe im Benzolkern enthalten, werden durch Schwefelsäure grün, die sie im Naphtalinkern führen violett, die sie in beiden Kernen führen, blau gefärbt.

Biebricher Scharlach, Amidoazobenzolsulfosäure - Azo-β-Naphtol

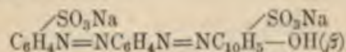


(für Jute nicht geeignet).

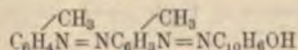
Brillant-Crocein, Ponceau S extra



Croceinscharlach 3B

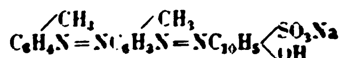


2. Körper nach dem Typus



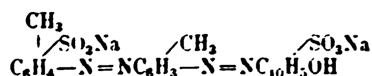
gebaut. Sie sind bräunlich-violett, echter wie vorige und zum Theil mit Beizen fixirbar.

2a. Tuchroth G und B, Amidoazotoluolazonaphtol-(β)-monosulfosäuren

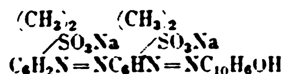


färben Wolle in saurem Bade direct oder nach vorheriger Chromirung.

Orseillin, Amidoazotoluolsulfosäureazo-α-Naphtolsulfosäure



Bordeaux BX, Amidoazoxyloldisulfosäureazo-β-Naphtol



und Amidoazoxylolazo-β-Naphtolmonosulfosäure



Tuchroth 3G, Amidoazotoluolazo-2-Naphtylamin-6-Monosulfosäure



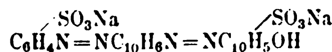
(färbt chromgebeizte Wolle roth, obwohl es keine Oxysulfosäure ist).

3. Diese Gruppe enthält Naphtylamin in Mittelstellung nach dem Schema



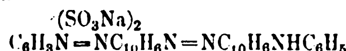
Sie liefert dunkelblaue bis schwarze Farbstoffe.

Echtviolett, Sulfanilsäureazonaphtylaminazo-β-Naphtol-β-Sulfosäure



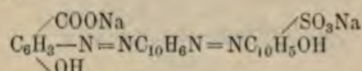
färbt chromgebeizte Wolle in saurem Bade.

Jetschwarz



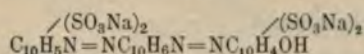
färbt Wolle in essigsaurem Bade oder im neutralen Bade unter Kochsalzsusatz.

Diamantschwarz, Amidosalicylsäureazonaphtylaminazo-α-Naphtolsulfosäure

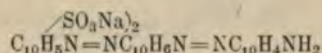


färbt chromgebeizte Wolle.

Naphtolschwarz, Brillantschwarz

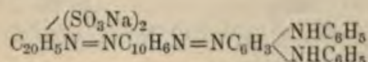


Naphtylaminschwarz



Färbt Wolle in saurem oder neutralem Salzbade. Die Färbungen sind walkechter als die des vorigen und gegen Dämpfen wenig empfindlich.

Anthracitschwarz

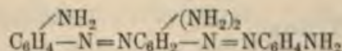


kann auch mit Beizen fixirt werden.

b) Secundäre Disazofarbstoffe.

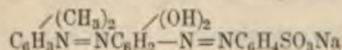
Zwei Disazoverbindungen mit einem Diamin, Resorcin oder Naphtol zu einem dreigliedrigen Körper combinirt.

1. Lederbraun, Biparaphenylendiamindisazo-m-Phenylendiamin

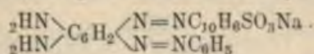


färbt Leder und Jute braun.

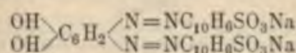
1a. Resorcinbraun, Xylidinsulfanilsäuredisazoresorcin



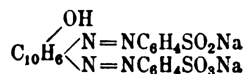
2. Säurebraun, Naphtionsäureazochrysoidin



Binaphtionsäuredisazoresorcin



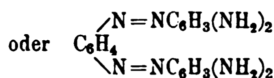
Bisulfanilsäuredisazo-α-Naphtol



Eine Tetrazoverbindung, combinirt mit zwei Aminen oder Phenolen resp. Sulfo- oder Carbonsäuren derselben.

3. Anilinbraun, Bismarckbraun GM, Phenylendiamindisazobi-m-phenylendiamin





(cf. dagegen die Formel des primären Disazofarbstoffs Sudan III). Es färbt schon untannirte Baumwolle. Das käufliche Bismarckbraun ist mit Vesuvin und Chrysoidin vermischt.

3a. Violettschwarz



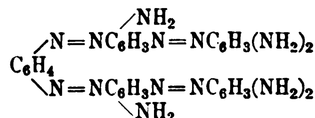
färbt untannirte Baumwolle.

4. Manchesterbraun, Vesuvin B



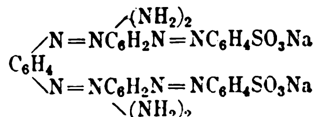
Auf Bismarckbraun und seine Sulfosäuren kann man noch weiter Tetrazoverbindungen einwirken lassen. Es entstehen so die Tetrakisazofarbstoffe.

5. Katechubraun



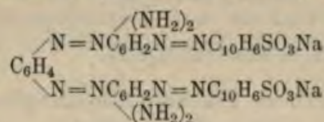
färbt untannirte Baumwolle.

5a. Benzobraun G (Bismarckbraun + Sulfanilsäure)



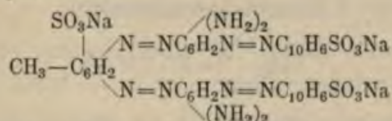
färbt untannirte Baumwolle im neutralen Bade unter Kochsalzzusatz.

6a. Benzobraun B (Bismarckbraun + Naphtionsäure)



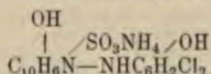
färbt untannirte Baumwolle.

6b. Toluylenbraun

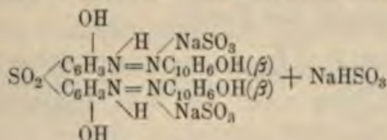


färbt untannirte Baumwolle im Seifenbade.

Azarin S, Ammoniumsalz der Dichloramidophenolhydrazo-β-Naphtolsulfosäure, ein einfacher Azofarbstoff



Azarin R ist die Bisulfitverbindung des Einwirkungsproductes von diazotirtem Diamidooxysulfobenzid auf β-Naphtol. Sein Thonerdelack giebt auf Baumwolle seifenechte rosenrothe Färbungen.



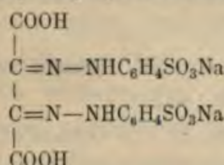
β) Diazotirte Farbstoffe anderer Gruppen.

Wie man Farbbasen hydroxyliren, sulfuriren, carboxyliren und nitriren kann, so kann man sie auch diazotiren. Hierdurch wird aber die Nuance des ursprünglichen Farbstoffes vielfach verändert. Das neue Chromophor wird ferner jetzt die Azogruppe; indess ist dieselbe nicht im Stande, alle Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffs aufzuheben (z. B. sind nicht nur die Primuline und Benzidinazofarben, sondern auch die diazotirten Primuline und die Benzidinpolyazofarben substantive Baumwollfarbstoffe, desgl. nicht nur Bismarckbraun und Safranin, sondern auch deren basische und saure Azoproducte.

1. Diazotirte einfache Nitrofarbstoffe. Wie man einfache Azofarbstoffe nitriren kann (Apolloroth), so können auch

VI. Die Hydrazone.

Tartrazin = Diphenyl-p-sulfosäureosazondioxyweinsäure



olle im sauren Bade echt gelb, zu Baumwolle ohne auch färbt es metallische Chrombeizen an, desgleichen rirte Tartrazine als Beizenstoffe Verwendung.

VII. Substantive Baumwollfarben.

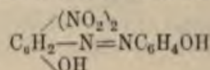
r gehören einmal vereinzelte schon genannte basische verschiedener Klassen, wie Bismarckbraun, Ka-n, Cölestinblau, Methylenblau, Paratoluylen-dinroth, Neutralroth, Safranin, Indoïnblau, S etc., die eigentlich nichts mit einander gemein-

ehören hierher alle basischen und sauren Thiazol-ren Diazoderivate, alle (sauren) Azoxystilbenfarben, er die Carbonsäuren und Sulfosäuren des diazo-stilbens und des diazotirten und polyazotirten ch einige natürliche Farbstoffe haben Affinität wie Curcumin, Safflor, Bixin und Orleans, 'anarin und Cachou de Laval.

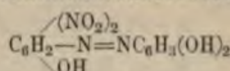
Farbstoffe kann man auch als Salzfarben be-ihre Färbung unter Zusatz von neutralen oder nden Salzen (Kochsalz, Glaubersalz) vollzogen e Farbstoffe, speciell die Salze saurer Sulfo-als solche von der Faser aufgenommen. genschaft, die Baumwolle, die so wenig stoffen hat, substantiv zu färben beruht, ist tion nicht recht ersichtlich. In der Diphenyl-inazofarben ist diese Eigenschaft ebensowenig der Parastellung der beiden Amidogruppen. , dass die Farbstoffe aus Diparaamidobenzo-tät zu Baumwolle haben, während dies doch

umgekehrt einfache Nitrokörper (Nitraniline) diazotirt werden. Genau genommen sind sie nur Polynitroproducte des einfachen Azokörpers $HOC_6H_4—N=NC_6H_4OH$.

Lankestergelb = Pikraminsäureazophenol



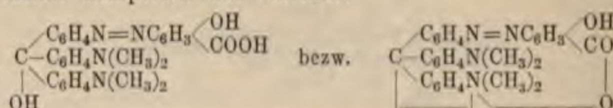
Orcelline = Pikraminsäureazoresorcin



2. Diazotirte Safranine (s. S. 379). Indoinblau, ein basischer Tanninfarbstoff, entstanden dadurch, dass man Safranin diazotirt hat und dann darauf β-Naphtol einwirken liess (Chlorhydrat eines Safraninazo-β-Naphtol). Färbt schon Baumwolle direct.

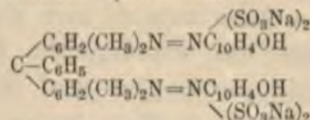
3. Diazotirte Phenylmethane.

Azogrün (Salicylsäure-Azo-Malachitgrün) entsteht, wenn man ein Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan diazotirt, mit Salicylsäure combinirt und die erhaltene Leucobase oxydirt — m-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinolazosalicylsäure. Seine Constitution entspricht der Formel:

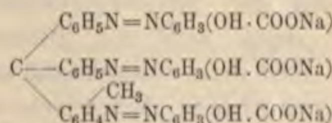


Sein Chromlack für Baumwolle verwandt.

Zinnoberscharlach, Diamidodixylylphenylmethandisazo-β-Naphtol-3-6-Disulfosäure (Disazofarbstoff aus einem Diamin)



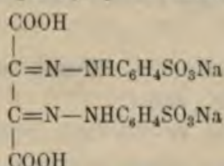
Alizaringelb FS (Fuchsinazosalicylsäure), Triamidodiphenyltolylcarbinoltrisazosalicylsäure. (Trisazofarbstoff aus einem Triamin)



Färbt gechromte Wolle gelb.

VI. Die Hydrazone.

1. Tartrazin = Diphenyl-p-sulfosäureosazondioxyweinsäure



Färbt Wolle im sauren Bade echt gelb, zu Baumwolle ohne Affinität; auch färbt es metallische Chrombeizen an, desgleichen finden nitrirte Tartrazine als Beizenstoffe Verwendung.

VII. Substantive Baumwollfarben.

Hierher gehören einmal vereinzelte schon genannte basische Farbstoffe verschiedener Klassen, wie Bismarckbraun, Katechubraun, Cölestinblau, Methylenblau, Paratoluylenblau, Acridinroth, Neutralroth, Safranin, Indoïnblau, Rhodamin S etc., die eigentlich nichts mit einander gemeinsam haben.

Ferner gehören hierher alle basischen und sauren Thiazolfarben und deren Diazoderivate, alle (sauren) Azoxystilbenfarben, vor Allem aber die Carbonsäuren und Sulfosäuren des diazotirten Diamidostilbens und des diazotirten und polyazotirten Benzidins. Auch einige natürliche Farbstoffe haben Affinität zur Baumwolle, wie Curcumin, Safflor, Bixin und Orleans, Carthamin, Canarin und Cachou de Laval.

Alle diese Farbstoffe kann man auch als Salzfarben bezeichnen, weil ihre Färbung unter Zusatz von neutralen oder alkalisch reagirenden Salzen (Kochsalz, Glaubersalz) vollzogen wird. Alle diese Farbstoffe, speciell die Salze saurer Sulfosäuren, werden als solche von der Faser aufgenommen. Worauf ihre Eigenschaft, die Baumwolle, die so wenig Affinität zu Farbstoffen hat, substantiv zu färben beruht, ist aus ihrer Constitution nicht recht ersichtlich. In der Diphenylgruppe der Benzidinazofarben ist diese Eigenschaft ebensowenig begründet, wie in der Parastellung der beiden Amidogruppen. Interessant ist aber, dass die Farbstoffe aus Diparaamidobenzophenon keine Affinität zu Baumwolle haben, während dies doch

bei jenen aus Diamidodiphenylharnstoff wie auch aus Diamidosulfobenzid der Fall ist. Auch das Vorhandensein zweier Diamidogruppen ist nicht unumgängliches Erforderniss zur substantiven Baumwollfärbung.

Das o-Tolidin liefert noch bessere und farbkräftigere Salzfarben als das Benzidin selbst.

Treten Sulfogruppen in die Orthostellung zur Bindungsstelle, so erlischt das Baumwollfärbevermögen des Benzidins, nur bei dem Diamidodiphenylenoxyd bleibt diese Fähigkeit erhalten. Die dem Benzidin entsprechenden Basen der Naphtalinreihe, die Dinaphtyle, liefern keine substantiven Baumwollfarben.

Dagegen ist es gelungen, einfache Beziehungen zwischen Farbnuance, Echtheit und Constitution aufzufinden. Jene Diphenylbasen, welche substantive Baumwollfarben liefern, geben mit Naphtylaminsulfosäuren rothe, mit Naphtolsulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe. Die anderen Klassen von Basen, aus welchen keine Baumwollfarben, sondern nur Wollfarben entstehen, geben mit Naphtylaminsulfosäuren gelbe bis orange, mit Naphtolsulfosäuren rothe Farbstoffe. Die aus Phenol, Salicylsäure etc. dargestellten gelben Farbstoffe sind lichtechter als die aus Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren. Die aus β-Naphtylaminsulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind säureechter, aber farbschwächer als jene aus α-Naphtylaminsulfosäuren. Im Grossen und Ganzen sind die gelben und orangefarbenen Salzfarben lichtechter als die rothen, blauen und violetten, welche letzteren erst durch Kochen mit Kupfer-, Zink- oder Nickelsalzen lichtecht gemacht werden müssen (wobei allerdings die Nuance stark verändert wird).

Alle Baumwollfarben färben natürlich auch Wolle und Seide, einige haben sich sogar für Wolle besser bewährt als für Baumwolle, und noch andere, zumal die Oxycarbonsäuren unter ihnen, liefern nicht nur gelegentlich auch Lacke, sondern werden in praxi mehr als Beizenfarben für Wolle, denn als substantive Salzfarben für Baumwolle verwendet (Anthracenroth, Tuchbraun).

Gegenüber basischen Farbstoffen wirken die Salzfarben ähnlich wie Gerbsäure, d. h. als Beize oder Fixationsmittel; dasselbe thun auch die natürlichen substantiven Baumwollfarben, namentlich Canarin und Cachou de Laval.

a) Benzidinazofarbstoffe.

Diazotirtes Benzidin giebt mit einfachen Benzolderivaten (Phenol, Salicylsäure etc.) gelbe, mit Naphtylaminsulfosäuren rothe, mit in der NH_2-Gruppe substituirten Naphtylaminsulfosäuren bläulich-rothe bis violette und mit Naphtolsulfosäuren violette Farbstoffe. Analog verhält sich diazotirtes Tolidin, doch ziehen die daraus erzeugten Farbstoffe alle mehr ins Blaue; so sind z. B. die aus demselben durch Combination mit Naphtylaminsulfosäuren resultirenden rothen Farbstoffe, die Benzopurpurine, blaustichiger als das aus Benzidin mit der gleichen Componente erzeugte Congoroth. Am meisten gegen blau hin neigen die Farbstoffe des Dianisidin.

Durch gemischte Combination entsteht daher eine ganze Reihe von Farben, die zwischen roth und blau liegen. Aus Tolidin und Naphtylaminsulfosäuren entstehen die rothen Benzopurpurine, aus Tolidin- und Naphtolsulfosäuren die Marken des Azoblau. Lässt man auf diazotirtes Tolidin 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure und 1 Mol. Naphtolsulfosäure einwirken, so entsteht violettes Congororinth.

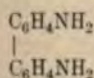
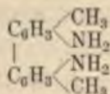
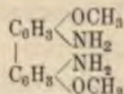
Somit ist es möglich, aus der gegebenen Formel der Farbstoffe einen Schluss auf seine Nuance zu ziehen.

Aus diazotirtem Benzidin und 2 Molekülen Salicylsäure entsteht gelbes Chrysamin; aus diazotirtem Tolidin und Naphtolsulfosäuren röthlichblaues Azoblau.

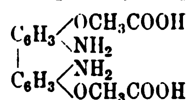
Bei gemischter Combination von Tolidin mit einem Mol. Salicylsäure und einem Mol. Naphtolsulfosäure entsteht ein Farbstoff, der in Anbetracht des Umstandes, dass Chrysamin farbstärker als Azoblau ist, die Nuance eines mit röthlich-blau versetzten Gelb besitzt (Tuchbraun).

Auch hier giebt es Farbstoffe, die, z. T. Carbonsäure, z. T. Sulfosäure, Chrombeizen anfärben, wie Tuchbraun, Diaminechtroth, Anthracenroth etc.

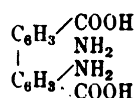
Die Basen der einfachen Benzidinfarbstoffe sind nun:

Benzidin	o-Tolidin	Dianisidin
		
$C_6H_4NH_2$ / $C_6H_4NH_2$	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ / $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$	$C_6H_3(OCH_3)(NH_2)$ / $C_6H_3(NH_2)(OCH_3)$

Diamidodiphenoxylessigsäure

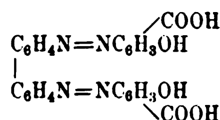


Benzidincarbonsäure



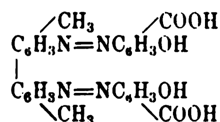
α) **Einfache Disazokörper des Benzidin** und seiner Homologe.

1. Chrysamin G, Flavophenin, Benzidindisazolisalicylsäure

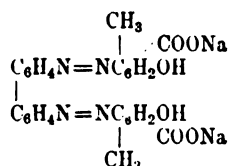


Färbt ungebeizte Baumwolle direkt im alkalischen Seifenbade und, wie die folgenden, auch chromgebeizte Wolle.

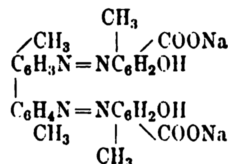
Chrysamin R, Tolidindisazolisalicylsäure



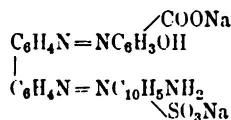
Kresotingelb G, Benzidinbisazobi-o-Kresolcarbonsäure



Kresotingelb R, o-Tolidindisazobi-o-Kresolkarbonsäure

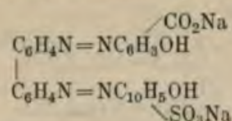


Benzoorange, Benzidindisazobisalicylnaphtylaminsulfosäure



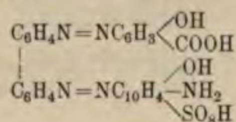
färbt ebenfalls Baumwolle direct, Wolle nach Chrombeize.

Tuchbraun, Benzidindisazosalicylsäurenaphtolsulfosäure



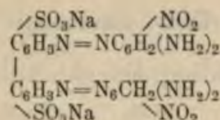
färbt mit Chrom gebeizte Wolle in essigsaurem Bade; für Baumwolle weniger geeignet.

Diaminechtroth, Benzidindisazosalicylsäureamidonaphtolsulfosäure



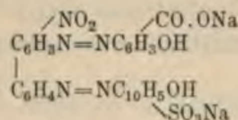
ebenfalls für Wolle geeigneter als für Baumwolle. Man färbt im sauren Bade und kann nachträglich mit Fluorchrom fixiren.

Pyraminorange, Benzidindisulfosäuredisazobinitrophenylendiamin



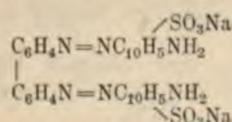
färbt in neutralem oder alkalischem Bade.

Anthracenroth, Nitrobenzidindisazosalicylsäurenaphtolsulfosäure



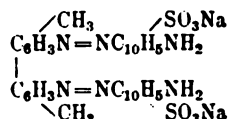
Anwendung wie bei Diaminechtroth.

2. Congoroth, Benzidindisazobinaphtylaminsulfosäure



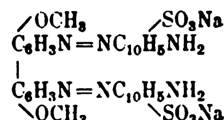
färbt Wolle und Baumwolle direct im Seifenbade. Wird durch Spuren von Säure blau gefärbt, weshalb die Baumwollfaser vorher mit Soda getränkt wird.

Benzopurpurin = Dimethylcongoroth, o-Tolidindisazobinaphtylaminsulfosäuren

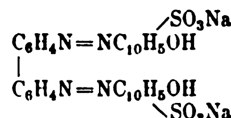


Weniger säureempfindlich wie voriges.

Benzopurpurin 10B, Dianisidindisazonaphtylaminsulfosäure

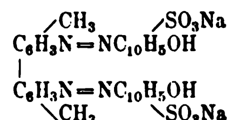


Congoviolett, Benzidindisazobinaphtolsulfosäure

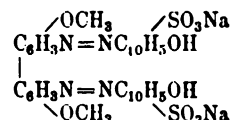


färbt Wolle in saurem Bade, Baumwolle im Salzbade.

Azoblau, Tolidindisazobinaphtolsulfosäure

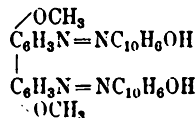


Benzoazurin, Bengalblau (Oxymethylazoblau), Dianisidinblaudisulfosäure, Dianisidindisazobinaphtolsulfosäure



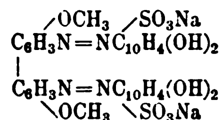
ist oft mit Azoblau vermischt. Die Ausfärbung wird beim Erwärmen roth, beim Erkalten wieder blau.

Dianisidinblau, eine obligate Entwicklungsfarbe, Dianisidindisazo-β-Naphtol

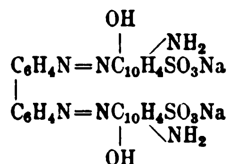


dessen Sulfosäure ist:

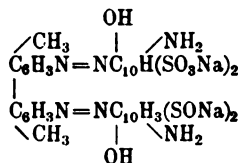
Brillantazurin



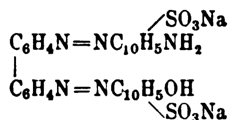
Diaminviolett, Benzidindisazobiamido(8)naphtol(6)sulfosäure



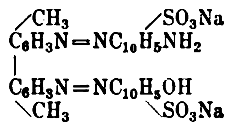
Diaminblau 3B, Tolidindisazobiamidonaphtoldisulfosäure



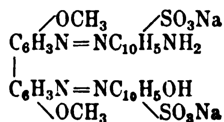
Congocorinth GR, Benzidindisazonaphtylaminsulfosäurenaphtolsulfosäure



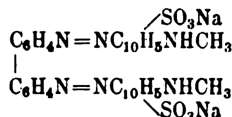
Congocorinth B, Tolidindisazonaphtylaminsulfosäurenaphtolsulfosäure



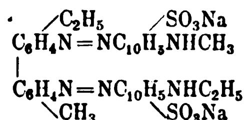
Azoviolett, Dianisidindisazonaphtylaminsulfosäurenaphtolsulfosäure



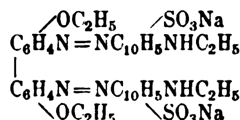
3. Rosazurin R, Benzidinbisazobimethylnaphtylaminsulfosäure



Rosazurin B



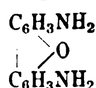
Heliotrop



Salzfarben, deren Base ein Benzidin ist, dessen zwei Benzolkerne durch eine zweiwerthige Gruppe oder Element in der Orthostellung zur Bindungsstelle verkettet sind.

Solche Basen sind:

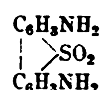
Diamidodiphenylenoxyd



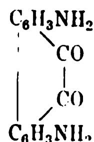
Diamidodiphenylenimid



Diamidobenzosulfon

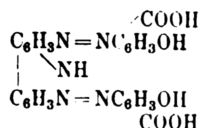


Diparadiamidophenanthrenchinon



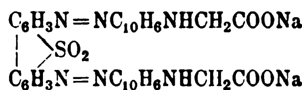
Hierher gehören u. A.:

1. Carbazolgelb, Diamidocarbazoldisazobisalicylsäure

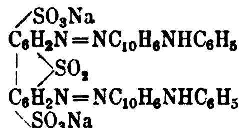


färbt Baumwolle im Seifenbade. Sein Chromlack ist für alle 3 Fasern verwendbar.

2. Glycinblau, Benzidinsulfondisazobinaphtylglycin



3. Sulfonazurin, Benzidinsulfondisulfosäuredisazodiphenylnaphtylamin

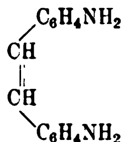


Für Schafwolle besser als für Baumwolle geeignet. Erstere färbt es im neutralen Bade unter Zusatz von Glaubersalz, letztere im Seifenbade blau.

Salzfarben, deren Base ein Benzidin ist, dessen Benzol-Kerne nicht direct mit einander verbunden sind.

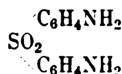
Solche Basen sind:

Diamidostilben

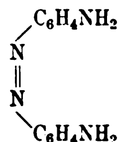


(cf. Formel der Azooxyfarben.)

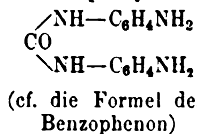
Diamidosulfobenzid



Diamidoazobenzol

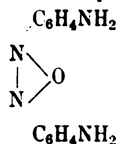


Diamidodiphenylharnstoff



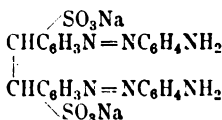
(cf. die Formel des Benzophenon)

Diamidoazooxybenzol



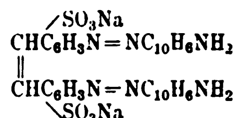
Hierher gehören:

1. Polychromin, Diamidostilbendisulfosäuredianilins

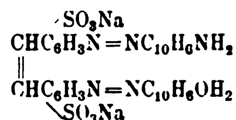


färbt ungebeizte Baumwolle direct im neutralen oder alkalischen Bade orangebraun. Die auf der Faser diazotirte Farbe wird beim Entwickeln mit β-Naphtol bordeauxroth, mit m-Phenylendiamin braun.

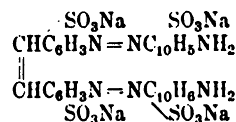
Hessisch-Purpur



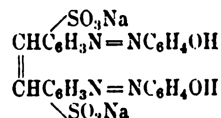
Hessisch-Violett



Hessisch-Brillantpurpur

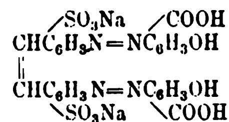


Brillant-Gelb

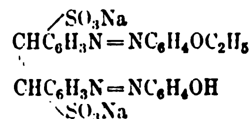


Gegen Alkali und Kupfer ziemlich empfindlich.

Hessisch-Gelb

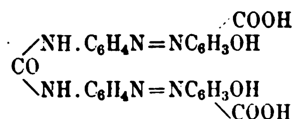


Chrysophenin (Aethylbrillantgelb), Diamidostilbendisulfosäure des Disazophenolphenetols



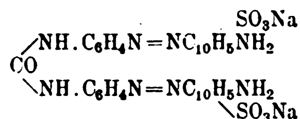
alkaliechter als Brillantgelb.

2. Baumwollgelb, Diamidodiphenylharnstoffdisazobisalicylsäure

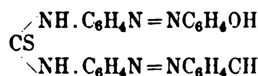


zieht auch auf Beizen.

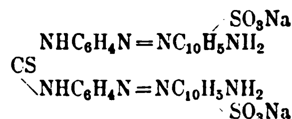
Salmroth



Helgolandgelb, Diamidodiphenylthioharnstoffdisazobicarbolsäure

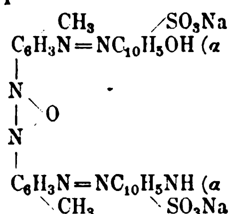


Lachsroth



ist farbkräftiger als Salmroth (cf. Benzophenone und Thiobenzophenone, Oxazine und Thiazine).

3. St. Denis-Roth, Dianthin, Rock Scarlet, Diamidoazooxytoluoldisazobinaphtolsulfosäure

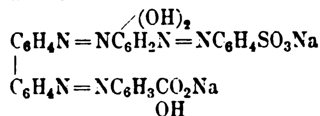


färbt Wolle in saurem, Baumwolle in alkalischem Bade.

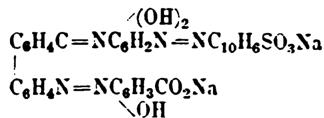
β) Polyazofarben des Benzidin.

Trisazofarbstoffe (aus Diaminen).

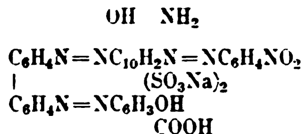
1. Congobraun G



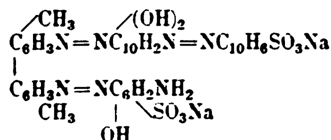
Congobraun R



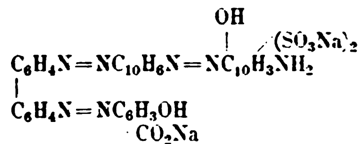
Diamingrün



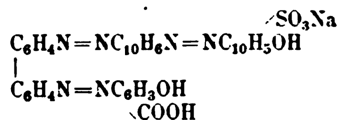
2. Azocorinth



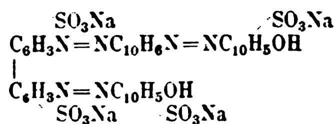
3. Benzoolive



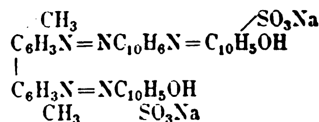
4. Benzograuschwarz



5. Benzoschwarzblau G

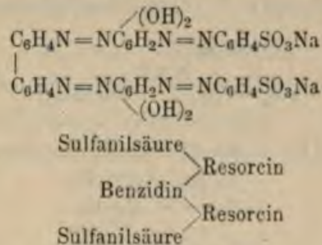


Benzoschwarzblau R, Tolidindisazonaphtylaminazobinaphtolsulfesäure

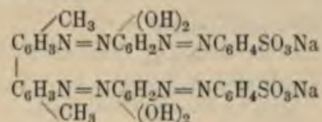


Tetrakisazofarbstoffe aus zwei Monaminen und einem Diamin.

1. Hessischbraun BB, Benzidindisazobisulfanilsäureazoresorcins

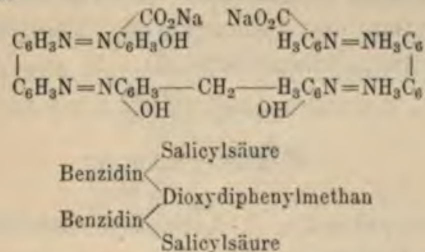


Hessischbraun MM



Secundäre Azofarben des Benzidin, Tetrakisazofarbstoffe aus zwei Diaminen.

2. Mekongelb G, Bibenzidintetrakisazobisalicylsäuredioxydiphenylmethan



Mekongelb R, die entsprechende Bitolidinverbindung.

Azoorange, die der Bisalicylsäure des letzteren entsprechende Binaphtylaminsulfosäure.

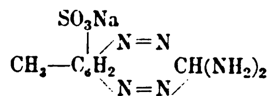
Anhang zu den Benzidinfarben.

Es seien noch einige Salzfarben erwähnt, die entweder gewöhnliche Azofarben des Benzol oder Naphtalin sind und als solche ausnahmsweise direct Baumwolle anfärben, oder weniger symmetrische Disazokörper des Benzidin als die besprochenen sind.

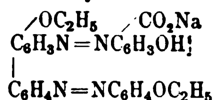
Dass nicht nur die basischen Polyazoproducte des Phenylendiamin (Bismarckbraun), sondern auch deren Sulfosäuren (Benzo-

braun) Baumwolle färben, ist bereits erwähnt; ebenso ist des Brommetanilgelb als Salzfarbe bereits gedacht worden.

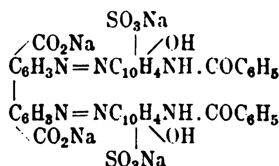
1. Toluylenbraun G, Toluylendiaminsulfosäuredisazo-m-phenylendiamin



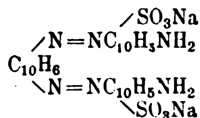
2. Diamingelb, Aethoxybenzidindisazosalicylsäurephenetol



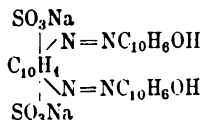
3. Naphtylblau 2B, o-Diamidodiphensäuredisazobibenzoyl-1-Amido-8-Naphtolsulfosäure



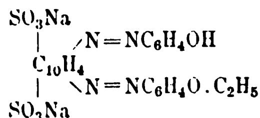
4. Naphtylenroth, 1-5-Naphtylendiamindisazobinaphtionsäure (ein einfacher Disazokörper des Diamidonaphtalin bezw. ein den Derivaten des Bismarckbraun [Phenylendiamin] entsprechender Naphtylendiaminfarbstoff).



5. Diamincatechu, 1-5-Naphtylendiamin-3-2-Disulfosäuredisazobi-α-Naphtol



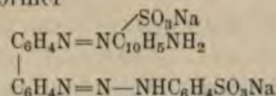
6. Diamingoldgelb, Naphtylendiamindisulfoäuredisazophenetol-Phenol



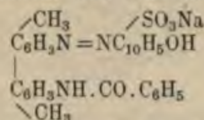
färbt Baumwolle unter Zusatz von 20 pCt. Kochsalz und 5 pCt. Soda goldgelb. Es kommt färberisch dem Chrysophenin sehr nahe.

7. Congo G R, Benzidindisazo-m-amidobenzolsulfosäure-1-

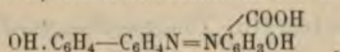
Naphtylamin-4-Sulfosäure, ist ein Azodiazoamidofarbstoff des Benzidin von der Formel



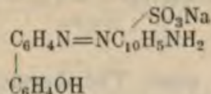
8. Rose du benzoyle, Benzoyl-o-Tolidinazo-1-Naphtol-4-Sulfosäure (Monoazofarbstoff des Benzidin)



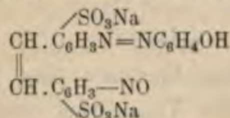
9. Zu den gewöhnlichen einfachen Azofarben aus Benzol- und Naphtalin-Carbonsäuren (Va) gehört das Diamantflavin (Oxyamidodiphenylazosalicylsäure), ein dem Diamantgelb nahestehender Beizenfarbstoff, der keine Affinität für Baumwolle hat, von der Formel



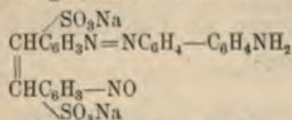
Dagegen ist Rouge d'oxyamidodiphényle, Oxyamidodiphenylazo-1-Naphthylamin-4-Sulfosäure ein Baumwollfarbstoff von der Formel



10. Arnicagelb, Nitrosostilbendisulfosäureazophenol (ähnlich wie Benzoylrosa ein einfacher Monoazofarbstoff des Monamidostilben)



11. Chicagoorange, Nitrostilbendisulfosäureazobenzidin



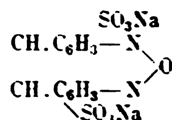
färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden neutralen Bade unter Kochsalzzusatz.

b) Azooxyfarben.

Sie deriviren von der Diamidostilbensulfosäure.

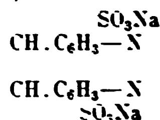
Hierher gehört:

1. Curcumin S, Sonnengelb, Maïs, Azooxystilbendisulfosäure

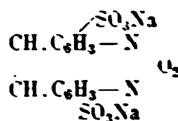


färbt Baumwolle im Salzbade, Wolle und Seide im sauren Bade.

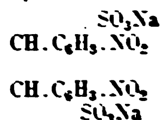
2. Directororange, Azostilbendisulfosäure



3. Directgelb, Nitrostilbendisulfosäure

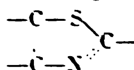


4. Mikadogoldgelb, Dinitrostilbendisulfosäure



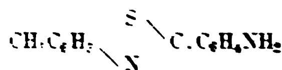
c) Thiazol- oder Thiobenzolfarbstoffe.

Sie enthalten den Thiazolring



Die einfachsten Thiazolderivate sind nicht gefärbt; Farbe tritt erst ein, wenn der Thiazolring mit Benzolresten combinirt wird.

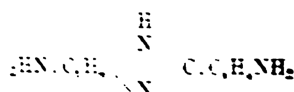
Die Thiazole können als Dehydrothio-p-toluidine aufgefasst werden, von der Formel



[illegible] als Derivate des Benzenylamidophenylmercaptan



[illegible] des Diamidophenylbenzimidazol



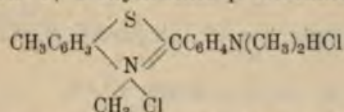
(cf. das Chromophor Acridin und Phenylacridin, daher auch die analoge Gelbfärbung dieser Farbkörper).

In Folge der Amidogruppe können sie leicht diazotirt werden, was in der Technologie aus praktischen Rücksichten meist auf der Faser geschieht; doch sind die fertigen Diazoproducte im Handel erhältlich und als solche auch direct substantiv verwendbar. Bei diesen treten dann die chromogenen Eigenschaften des Thiazols in den Hintergrund, und sie wirken wesentlich als Azofarbstoffe, obwohl auch sie ihre Affinität zu unpräparirter Baumwolle beibehalten.

Ausserdem können die Dehydrothiotoluidine auch noch durch ein Bindeglied mit Diazokörpern zu Farbstoffen combinirt werden. Dabei können sie natürlich auch mit den eigenen Diazoverbindungen verkuppelt werden (cf. V b α b).

α) **Einfache Thiazolfarben.**

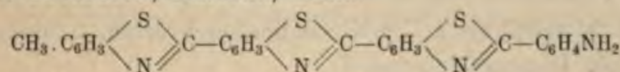
1. Thioflavin T, Dehydrothio-p-toluidintrimethylchlorid



Färbt Seide im gebrochenen Seifenbade mit Fluorescenz, fixirt sich aber auch auf tannirter Baumwolle.

1a. Thioflavin S, seine Sulfosäure.

2. Primulin, Aureolin, Sulfin



Basischer Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen Bade gelb färbt. Primulin ist sehr lichtunecht, wovon man in der Photographie Gebrauch macht.

2a. Primulingelb S, seine Sulfosäure.

β) **Diazotirte Thiazole.**

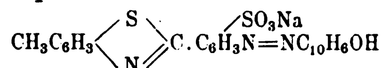
Sie sind facultative Entwickelungsfarben, deren Diazotirung technisch meist erst auf der Faser vorgenommen wird (Ingrainfarben), die indess doch auch fertig als solche substantiv Baumwolle färben, wie die nicht azotirten Muttersubstanzen, aus denen sie hervorgegangen sind. Je nach der Natur der Entwickler ist die Nuance der Ingrainfarben eine verschiedene.

Es liefert Phenol gelb, Resorcin orange, β-Naphtol roth, Naphtylamin bordeaux, Phenylendiamin braun (cf. Polychromin S. 415).

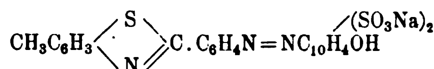
Auch diese Diazokörper sind sehr lichtunecht. Werden mit Primulin gefärbte Stoffe nach Behandlung mit salpetriger Säure (Diazotirung) mit Negativen belegt und belichtet, so wird an den vom Licht betroffenen Stellen die Diazoverbindung gebleicht. Werden dann die Stoffe in Entwicklungsbäder (Phenol) getaucht, so wird nur an den bedeckt gebliebenen Stellen Farbe erzeugt.

a) Thioflavine mit Azoproducten des Anilin oder Naphtalin combinirt.

1. Claytonroth, Stanleyroth, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäureazo-β-Naphtol

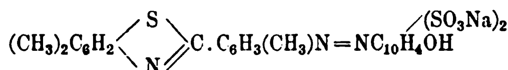


2. Thiorubin, Dehydro-p-toluidinazonaphtoldisulfosäure



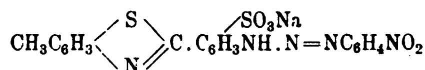
färbt Wolle auch in saurem Bade.

3. Erica, Dehydrothio-m-xylidinazonaphtoldisulfosäure



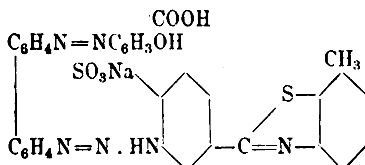
4. Titanrosa, Dehydrothiocumidinazonaphtolmonosulfosäure.

5. Nitrophenin, p-Nitranilinazodehydrothiotoluidinsulfosäure (ein Diazoamidofarbstoff)



b) Thioflavin mit Azoproducten des Benzidin combinirt.

6. Alkaligelb R, Benzidindisazosalicylsäuredehydrothiotoluidinsulfosäure (ein Azodiazoamidofarbstoff)



c) Primulin mit Azoproducten des Anilins oder Naphtalins combinirt.

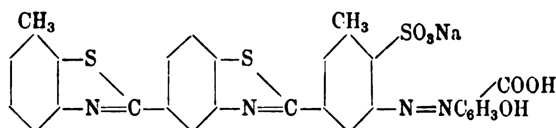
7. Primulinroth, S-Primulinazo-β-Naphtol oder Primulinazo-β-Naphtolsulfosäure

8. Alkalibraun, S-Primulinazophenylendiamin.

8a. Baumwollorange G, Primulinazo-m-phenylendiamindisulfosäure (cf. Benzobraun).

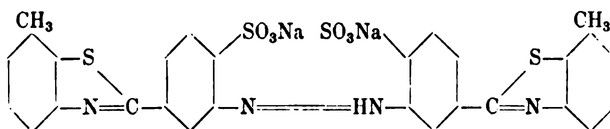
9. Atlasroth, S-Primulinazo-m-toluylendiamin.

10. Oriolgelb, Primulinazosalicylsäure



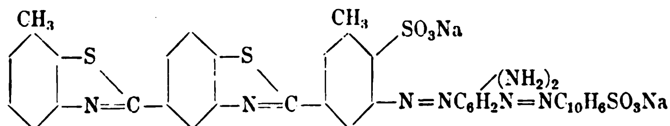
δ) Primulin mit diazotirtem Primulin verkuppelt. (Secundäre Azoprimuline.)

11. Thiazolgelb S, Turmerine

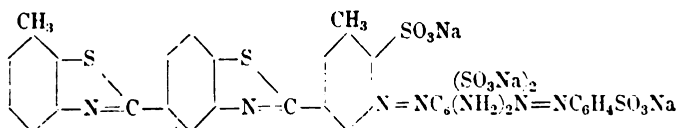


γ) Polyazotirte Primuline.

1. Terracotta, Primulinnaphtionsäuredisazo-m-phenylendiamin



2. Baumwollorange R, Primulinmetanilsäuredisazophenylendiamindisulfosäure



VIII. Die einfachen Nitrofarbstoffe.

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir verschiedentlich mit sauren Farbstoffen Bekanntschaft gemacht, die entweder Sulfosäuren oder Carbonsäuren von Basen verschiedenster Chromogene waren; desgl. sind wir daselbst aber auch schon verschiedenen Farbstoffen begegnet, bei denen die Nitrogruppe als salzbildende Gruppe in das Molekül des Chromogens eintrat, sei es allein, sei es zugleich mit anderen salzbildenden sauren Sulfo- oder Carboxylgruppen. Von solchen Farbstoffen haben wir kennen gelernt das Methylengrün und Nitranilinroth, eine Entwicklungsfarbe, die wir noch im Folgenden näher zu betrachten haben werden, ferner das Nitrotartrazin Aurantia, Aurotin, Safrosin, das Citronin, Orange III No. 3, Apolloroth, Orcelline und Lankastergelb, Alizaringelb R und S, Persischgelb, Chromotrop 2B, Nitrophenin, Mikadogoldgelb, Pyraminorange, Anthracenroth und Diamingrün.

Alle Nitrofarben haben eine mehr weniger gelbe Nuance; blaugelb d. h. grün sind Methylengrün und Diamingrün; gelbroth sind Nitranilinroth, Safrosin, Apolloroth, Orcelline, Chromotrop 2B und Anthracenroth. Wie die Sulfofarben sind die Nitrofarben stark sauer; allein das Methylengrün hat noch basische Eigenschaften bewahrt. Von den genannten Farben sind Nitrosulfosäuren das Citronin, Orange III, Apolloroth, Chromotrop 2B, Nitrophenin, Mikadogoldgelb, Nitrotartrazin, Pyraminorange, Anthracenroth und Diamingrün. Auf Beizen ziehen: Aurotin, Nitrotartrazin, Anthracenroth, Persischgelb, Alizaringelb G und R und Chromotrop 2B.

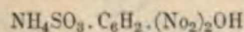
In späteren Kapiteln werden wir noch das hierhergehörige beizenziehende Alizarinorange kennen lernen. Substantive Baumwollfarben sind von den genannten: Nitrophenin, Mikadogoldgelb, Pyraminorange, Anthracenroth, Diamingrün.

Im Gegensatz zu den genannten Farben sollen hier jetzt nur die einfachen Nitrokörper (Nitrophenole) besprochen werden, bei denen die Nitrogruppe selbst das Chromophor bildet. Als

haptophore Gruppe fungirt das saure Hydroxyl, dessen Acidität durch das saure Chromophor noch bedeutend verstärkt wird. Die Nitrofarben gehören sämmtlich zu den stärkst gesäuerten Farbkörpern. Die einfachen Nitrofarben bestehen daher nur aus einem einzelnen Benzol- oder Naphtalinring, deren hier nicht mehrere durch C-, bezw. N-Atome oder CO gruppen, wie bei den übrigen Farbstoffen, verkuppelt sind. Sie sind also einfache Nitrophenole, somit einfachst constituirte Farbkörper, und sind als solche sämmtlich gelb. Die gelbe Nuance variirt mit der Zahl der Nitrogruppen. Die dunkelsten und complexesten Repräsentanten sind schwer wasserlöslich. Sie haben alle grosse Affinität für Wolle, aber keine Affinität für Baumwolle oder für Beizen. Für Baumwolle sind sie also weder substantiv noch adjectiv verwendbar.

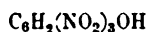
Die Nitrogruppe kann ohne Weiteres nun nicht alleinige Ursache der Färbung sein, da es auch farblose Nitrokörper giebt. Während aber z. B. das farblose p-Nitrophenol die Formel $OH.C_6H_4—N\langle{}^{O}_{O}$ hat, dürfte das gefärbte o-Nitrophenol wie folgt constituirt sein: $O{=}C_6H_4{=}N\langle{}^{O}_{OH}$. Indessen sind auch die Salze des p-Nitrophenols gefärbt. Basische Nitroderivate verlieren ihren Farbstoffcharakter, wenn sie sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Nitrophenole werden farblos, wenn durch Eintritt eines Alkylradikals die sauren Eigenschaften des Hydroxyls aufgehoben werden. Nitraniline sind färberisch auch nicht zu verwerthen. Wie alle aromatischen Nitrokörper sind die Nitrofarben bitter und explosiv. Sie färben Wolle und Seide in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Bade, sind für Baumwolle nicht verwendbar, im übrigen weniger echt als die Azokörper. Von allen Nitrophenolen sind diejenigen am stärksten gefärbt, die Nitrogruppe und Hydroxyl in Orthostellung enthalten. Die Nitrophenole stehen in naher Beziehung zu den Nitrosophenolen und deshalb scheint auch hier ein gewisser Zusammenhang zwischen Hydroxyl- und Nitrogruppe zu bestehen, wie man ja auch jene jetzt als Chinonderivate auffasst. Es gehören nun hierher:

1. Flavaurin, Neugelb, Dinitrophenolsulfosäure



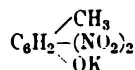
$NH_4SO_3.C_6H_2.(No_2)_2OH$

2. Pikrinsäure, Trinitrophenol



Ihre Salze, die sie mit Ammonium und Metallen liefert, sind explosiv. Das Kalisalz ist unlöslich. Durch Alkalien wird sie bräunlich gefärbt. Färbt auch Leder.

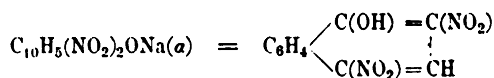
3. Victoriaorange, Dinitrokresol



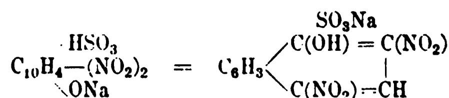
als Antinonnin gegen Mauerschwamm benutzt.

4. Trinitrokresole sind die Sprengmittel Ecrasit und Cresylite.

5. Martiusgelb, Naphtylamingelb, Dinitronaphtol



6. Naphtolgelb S, Dinitronaphtolsulfosäure

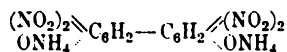


ist echter als alle übrigen Nitrofarbstoffe.

7. Sonnengold, Heliochrysin, Tetranitronaphtol

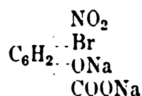


8. Palatinorange, Tetranitrodiphenol

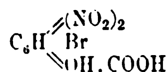


ist ebenfalls echter als die übrigen.

9. Salicylgelb, Monobromnitrosalicylsäure



10. Salicylorange, Monobromdinitrosalicylsäure



IX. Tabelle einiger histologisch verwerthbarer Anilinfarbstoffe.

Vorbemerkung.

Sämmtliche Farbbasen sind Amidoproducte (Amine) von Chromogenen, bei denen die basischen Auxochrome entweder die einzigen haptophoren Gruppen sind, oder doch chemisch über etwaige sonst noch vorhandene Hydroxyl- und Carboxylgruppen prävaliren. Allen Farbbasen ist im Grossen und Ganzen gemeinsam ihre Affinität für Seide, Tannin und Zellkerne, die um so grösser ist, je stärker basisch, d. h. amidirt der Farbstoff erscheint. Es ist demnach klar, dass die Ursache dieses allen gemeinsamen gleichartigen Verhaltens bei der basischen Amidogruppe zu suchen ist. Im Gegensatz dazu werden die im einzelnen sich zeigenden specifischen Differenzen und Abweichungen des Färbevermögens durch die verschiedene Natur der Chromophore bezw. durch die gleichzeitige Anwesenheit etwaiger Hydroxyle und Carboxyle bedingt sein. Ist ein Amidophenol- oder Amidocarbonfarbstoff basischer Natur, so wird er als Aminchlorid aufzufassen sein, ist er sauer, hingegen als Natriumsalz der betreffenden Karbol- oder Karbonsäure. Gleiches gilt von den Aethern und Estern.

Die Farbsäuren entstehen aus den Farbbasen und zerfallen in schwächer saure Phenole und Carbonsäuren und stärker saure Sulfo- und Nitrofarben.

Die Farbphenole führen als salzbildende Gruppen entweder nur Hydroxyle, oder chemisch über etwaige Amidogruppen prävalirende Hydroxyle. Die Carbonfarben sind entweder Oxycarbonsäuren oder Amidocarbonsäuren, bei denen die Amidogruppen in der Inferiorität sind. Allen diesen Farbstoffen ist gemeinsam und eigenthümlich die relativ geringe Wasserlöslichkeit und ihre Affinität für basische Beizen, die mit der Zahl der betreffenden Oxy- und Carboxylgruppen wächst. Specifische Färbungsdifferenzen dürften also auch hier bedingt sein durch die Art der Chromophore und das Vorhandensein etwaiger Amidogruppen.

Die Sulfo- und Nitrofarben sind die stärkst gesäuerten Farbkörper. Ihre specifischen Eigenschaften verdanken sie den Nitro- und Sulfogruppen. Schon der Eintritt einer einzigen dieser

Gruppen in das Molekül eines basischen Farbstoffs ertheilt demselben alle für die betreffende saure Gruppe charakteristischen Eigenschaften. Eine einzige Sulfo- oder Nitrogruppe vertilgt den ganzen Einfluss noch so zahlreicher basischer Amidogruppen und verwischt alle Eigenthümlichkeiten des Chromophors. Sulfocarbonsäuren wirken deshalb wesentlich, ebenso wie Oxysulfosäuren, als Sulfofarbstoffe, Nitrocarbsonsäuren nicht als Carbon-, sondern als Nitrofarbstoffe. Die Sulfosäuren sämmtlicher Chromogene sind somit wesentlich gleichartig. Schon durch eine einzige Sulfo- oder Nitrogruppe wird aus einer starken Farbbase eine starke Farbsäure. Alle Sulfo- und Nitrofarben sind nun relativ leicht wasserlöslich, färben also relativ unecht, haben grosse Affinität für Schafwolle und cytoplasmatische Substanzen, aber nicht für Beizen. Specifische Unterschiede des Färbevermögens werden also höchstens durch das gleichzeitige Vorhandensein etwaiger durch ihre Stellung im Molekül specifisch wirkender Hydroxyl- und Carboxylgruppen bedingt sein, deren specifische Eigenschaften durch die Sulfo- und Nitrogruppe nicht in dem Maasse nivellirt werden, wie die der chromophoren und basisch-auxochromen Gruppen.

Von Nitrofarben scheint nur das Methylengrün sich basische Eigenschaften bewahrt zu haben, von Sulfofarben ist es das Wasserblau und Gallusblau, welche, wie Farbbasen, auch mit Tannin Lacke liefern.

(Die substantiven Baumwollfarben sind mit (!!) bezeichnet, einzelne obligate Beizenfarben sind eckig [ ], die facultativ-substantiven Farbstoffe halb [eingeklammert.)

	Grün	Gelb	Roth	Blau	Violet
Farbbasen:[1] Phenylmethane, Pyronine, Schwefelpyronine, Phenylpyronine.	Methylgrün, Malachitgrün	Benzophenon, Thiobenzophenon, Auramin, Phenylauramin	Fuchsin, Pyronin (!), Thiopyronin, Rosamin	Diphenylaminblau, Victoriablau	Hexamethylviole Benzylvilett, Kr sylviole
Acridine u. Phenylacridine.	—	Phosphin, Benzoflavin	Acridinroth	—	—
Chinoline	—	Chinolingelb Flavanilin	Chinolinroth	Cyanin	—

[1]) Liefern mit Tannin Lacke.

	Grün	Gelb	Roth	Blau	Violett
enylamine, Ox-e, Thiazine.	Bindscheidler's Grün.	—	Methylenroth	Phenylenblau, Toluylenblau (!), Toluidinblau (!), Capriblau, Methylenblau (!)	Oxomin, Thionin
odine, Phenyl-odine (Safra-e), Induline.	—	Flavindulin	Neutralroth (!!), Safranin (!), Magdalaroth, Naphtylroth, Indulinscharlach, Rhodindin, Chinoxalinroth	Indazin, Neutralblau, Basterblau, Naphtylblau, Paraphenylenblau, Paratoluydinblau (!)	Neutralviolett, Amethyst, Phenomauveïn Echtneutralviolett
rben	—	Anilingelb, Buttergelb, Chrysoidin, Vesuvin (!), Manchesterbraun	— / Bismarckbraun (!) (!), Lederbraun	Indoinblau (!)	—
zole	—	Thioflavin T (!!), Primulin (!!)	—	—	—
oxykörper, idocarbonren:[1] ylmethane . .	[Chromgrün	—	[Rhodamin, Anisolin, Rhodamin S (!) Rhodol	—	—
line.	—	Flaveosin	—	—	—
oline	—	Flavenol	—	—	—
ine, Thiazine	--	—	—	Resorufamin, Muscarin, Prune, Cölestinblau (!!), Bleu fluorescent, Resorufin	Thionol, Thionolin, Methylenviolett, [Gallocyanin]
e	—	—	Rosindon, Safranisol, Safranol, Naphtosafranol, Naphteurhodol, Naphteurhodolmethyläther	—	—
achinone . . .	—	—	[Alizaringranat], [Alizarinmarron]	[Alizarin blau]	—
örper.	—	Sudan G, Sudan III	—	—	—

[1]) Diese mehr oder minder in sich neutralen Farbstoffe sind, wie Wasserblau, Gallus- und Methylengrün, histologisch noch wenig erforscht.

	Grün	Gelb	Roth	Blau	Violett
nine, Ox-iazine.	Bindscheidler's Grün.	—	Methylenroth	Phenylenblau, Toluylenblau (!), Toluidinblau (!), Capriblau, Methylenblau (!)	Oxonin, Thionin
Phenyl- (Safra- duline.	—	Flavindulin	Neutralroth (!!), Safranin (!), Magdalaroth, Naphtylroth, Indulinscharlach, Rhodindin, Chinoxalinroth	Indazin, Neutralblau, Baslerblau, Naphtylblau, Paraphenylenblau, Paratoluydinblau (!)	Neutralviolett, Amethyst, Phenomauveïn Echtneutralviolett
. . . . .	—	Anilingelb, Buttergelb, Chrysoidin, Vesuvin (!), Manchesterbraun	— / Bismarckbraun (!) (!), Lederbraun	Indoinblau (!)	—
. . . . .	—	Thioflavin T (!!), Primulin (!!)	—	—	—
örper, bon- hane . .	[Chromgrün	—	[Rhodamin, Anisolin, Rhodamin S (!) Rhodol	—	—
. . . . .	—	Flaveosin	—	—	—
. . . . .	—	Flavenol	—	—	—
hiazine	--	—	—	Resorufamin, Muscarin, Prune, Cölestinblau (!!), Bleu fluorescent, Resorufin	Thionol, Thionolin, Methylenviolett, [Gallocyanin]
. . . . .	—	—	Rosindon, Safranisol, Safranol, Naphtosafranol, Naphteurhodolmethyläther	— / Naphteurhodol,	—
ne . . .	—	—	[Alizaringranat], [Alizarinmarron]	[Alizarinblau]	—
. . . . .	—	Sudan G, Sudan III	—	—	—

se mehr oder minder in sich neutralen Farbstoffe sind, wie Wasserblau, Gallus-
lethylengrün, histologisch noch wenig erforscht.

Hierher gehören:

α) Polyazoderivate des Benzidins, also substantive Baumwollfarben, wie z. B. Polychromin, das Diaminschwarz und Benzoblau etc. Hier färbt man erst in der Farbflotte des betreffenden Benzidinfarbstoffes, dann wird die Diazotirung auf der Faser in einem zweiten Bade vorgenommen, welches Natriumnitrit und Salzsäure enthält und schliesslich in einem dritten alkalischen Entwickelungsbade die Vereinigung der gebildeten Diazoverbindung mit einem Phenol oder Amin zu Stande gebracht. Statt Benzidin können ähnliche Basen wie Aethoxybenzidin etc. genommen werden. Statt der Amidonaphtolsulfosäure sind auch ähnliche Verbindungen zu benutzen, als Entwickler braucht man besonders *β*-Naphtol (gelbroth), Phenylendiamin und Amido *β*-Naphtolsulfosäure (Blauentwickler). Mitunter wird diazotirt und dann mit Soda behandelt, wodurch die azotirte Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird.

β) die diazotirten Primuline oder Ingrainfarben (ebenfalls substantive Baumwollfarben). Auch diese diazotirt man meist auf der Faser, d. h. man färbt erst mit der gelben Primulinsulfosäure im alkalischen Bade, beizt dann in Natriumnitritlösung und schliesslich im alkalischen Bad von *β*-Naphtol oder anderen Entwicklern (Resorcin, Naphtylamin, Phenylendiamin, Amidodiphenylamin etc.), wodurch die verschiedensten Farben erzeugt werden, die ebenfalls schöner und echter als die einfachen Primuline sind.

Hierher gehören:

Primulinroth (diazotirtes Primulin mit Naphtol entwickelt).

Oriolgelb (diazotirtes Primulin mit Salicylsäure verkuppelt).

Mimosa, durch Einwirken von Ammoniak auf diazotirtes Primulin entstanden.

Thiazogelb S entsteht durch Einwirken von Primulin S auf die Diazoverbindung desselben Körpers.

Erica, Titanrosa, entstanden durch Einwirken von Naphtolsulfosäure auf diazotirtes Dehydrothioxylidin und Dehydrothiocumidin.

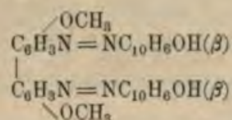
Was

b) Die obligaten Entwickelungsfarben

betrifft, so sind dieselben im fertigen Zustand völlig unlöslich und müssen daher, falls man nicht ihre löslichen und daher unechten Sulfosäuren anwenden will, aus ihren farblosen Componenten auf der Baumwollfaser entwickelt werden.

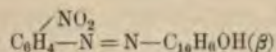
Hierher gehören:

α) Einfache Benzidinazofarben wie z. B. Dianisidinblau



Hier wird die Faser mit alkalischer Lösung von β-Naphtol resp. Naphtolcarbonsäure (blau) imprägnirt, wobei das Naphtol mit der Baumwollfaser, ähnlich dem Tannin, eine lose Verbindung eingeht; dann wird durch Einbringen in die mit Kreide oder Natriumacetat neutralisirte Lösung eines Diazokörpers der Farbstoff entwickelt. Es finden Verwendung ausser Dianisidin, Nitrodiazobenzol, Diazonaphtalin, Diazoazobenzol, Diazonitroanisol, Diazonaphtolaether, Benzidin, Tolidin. Beginnt den Indigo zu verdrängen. Seine Sulfosäure ist das Benzoazurin.

β) Einfache Azofarbstoffe des Anilin und Naphtylamin wie Azotürkischroth (β-Naphtylaminazo-β-Naphtol) und Nitralininroth



Dieser Farbstoff kommt in Form seiner Componenten p-Nitranilin und β-Naphtol in den Handel. Das Nitranilin wird mit der nöthigen Menge Natriumnitrit vermischt und heisst dann Nitranilin N. Es beginnt das Alizarin zu verdrängen. Uebrigens existirt auch der fertige Farbstoff als sogenannter Aetzlack R in Pastenform und wird als solcher als Ersatz des Zinnobers im Indigodruck verwendet.

Hierher gehören ferner: Phenetidinroth, Nitrosaminroth und das Patentfustin, welches durch Einwirkung von

Diazoverbindungen auf Gelbholzextract in der Faser in Gegenwart von Soda entsteht.

Die Sulfosäure des Nitranilinroth ist Orange III No. 3.

γ) Das Anilinschwarz.

Es ist wahrscheinlich ein complicirt zusammengesetztes Indulin. Durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali entsteht ein rother Farbstoff, mit Anilin erhitzt ein blauer Farbstoff, mit rauchender Schwefelsäure erhitzt eine lösliche Sulfosäure, durch schweflige Säure das grüne Emeraldin, welches durch Oxydation wieder in Anilinschwarz übergeht.

Dieser unlösliche Farbstoff entsteht in der Woll- oder Seidenfaser durch Einwirkung von Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Uebermangansäure etc. auf Anilinsalze.

B) Obligate Beizenfarben (Anthracenfarben).

Bereits in den vorstehenden Capiteln ist uns eine nicht geringe Menge von Beizenfarben begegnet, die durch das Hinzutreten von Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu den verschiedensten Chromogenen zu Stande gekommen sind. Meist waren sie nur facultative Beizenfarbstoffe, wie das basische Chromgrün, Rhodamin, Prune, Coelestinblau, Gallusblau, oder das saure Aurin und Eosin. Hierher gehörten auch die Azocarbon- und Salicylsäuren, wie das Diamantgelb, Diamantflavin, Diamingelb, das Chrysamin, das Carbazolgelb, Oriolgelb und Baumwollgelb. Einige waren dabei, die gleichzeitig Sulfosäuren waren, wie die Chromotrope (Echtsäurerubin), das Tuchroth, Tuchbraun, Seifenechtgelb, Chromgelb, Azarin R und Tartrazin, andere die auch die Nitrogruppe enthalten, wie die nitrirten Tartrazine das Aurotin, Anthracenroth, das Alizaringelb G und R, Chromotrop 2B.

Von obligaten Beizenfarbstoffen sind wir eigentlich blöss den Oxybenzophenonen (Alizaringelb A und C), dem Chromviolett (Aurintricarbonsäure) und Gallocyanin, Brillantalizarinblau (Oxyoxazoncarbonsäure), Alizaringrün, Azogrün und Alizaringelb F. S. begegnet.

In den folgenden Capiteln werden wir nur von obligaten Beizenfarbstoffen zu handeln haben, die fast sämmtlich in

Wasser unlöslich sind. Die Alizarinsulfosäuren und Bisulfitdoppelverbindungen sind zwar wasserlöslich und als solche dann allenfalls auch substantiv verwendbar, doch sind diese ihre Färbungen meist wenig echt. Auch sie werden daher in praxi, wie die Nitro- und Amidoalizarine, fast nur adjectiv verwandt. Allein die Alizarinsulfonsäuren, sowie die Anthrachrysonsulfosäuren fungiren als wirkliche saure substantive Farbstoffe, indem sie ungebeizte Wolle im sauren Bade direct färben; auch sie sind aber facultativ durch Beizen fixirbar, die, wie beim Anthracenroth und den Chromotropen, meist nachträglich angewandt werden.

Constitutionell besteht zwischen allen obligaten Beizenfarben (Galleïne, Xanthone, Alizarine, Oxychinone, Nitrosofarben) eine innere Verwandtschaft und alle haben unter den substantiven Farbstoffen gewissermaassen ihre Analoga. Mit Ausnahme der Azofarben (zu denen auch indirect die Hydrazone, Azooxy- und Thiazolfarben gehören), sind die übrigen substantiven Farbstoffe die Grundtypen der Beizenfarben. Wie sich Acridine, Oxazine und Azine unschwer auf die Triphenylmethane zurückführen lassen, wie auch die Auramine und Amidobenzophenone einerseits, die Phtaleïne andererseits hierher gehören, so sind auch die Triphenylmethane die Grundform aller obligaten Beizenfarben. Die Galleïne sind selbst nichts weiter wie Phtaleïne, die Xanthone sind ringförmige Oxybenzophenone; die Alizarine stehen aber ungefähr in ähnlichem Verhältniss zu den Xanthonen, wie die Azine zu den Oxazinen. Die Nitrosofarben schliesslich stehen einmal den Oxynaphtochinonen nahe, andererseits haben sie in den einfachen Nitrofarben ihre substantiven Analoga.

Von den substantiven Anilinfarben haben wir eigentlich nur in den Nitrofarben Körper kennen gelernt, die aus einem einfachen Benzol- resp. Naphtalinring bestanden; alle anderen Farbstoffe führten mehrere solcher Ringe (Benzol, Naphtalin oder Chinolin), die durch C, N, N = N oder CO einmal, bezw. durch ein O, S oder N secundo loco doppelt verkuppelt waren.

Bei den adjectiven Anthracenfarben bestehen analoge Verhältnisse. Aus einfachen Benzol- oder Naphtalinringen bestehen nur die Oxychinone- und Nitrosofarben. Bei den übrigen sind Benzol-, Naphtalin- und sogar Chinolinringe durch ein C resp. CO einfach, oder noch ein weiteres O oder CO secundo loco ring-

förmig verkuppelt. Im übrigen verhält sich Chinolin zu Acridin wie Naphtalin zu Anthracen.

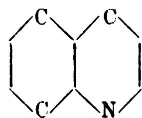
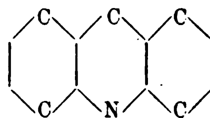
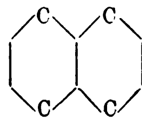
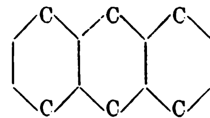
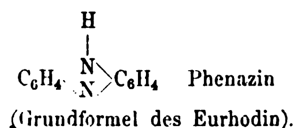
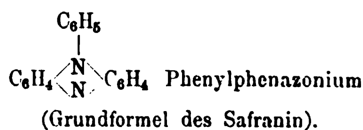
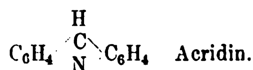
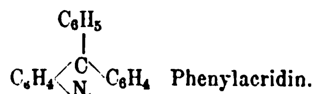
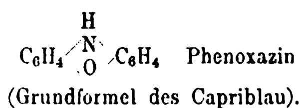
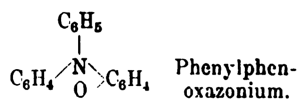
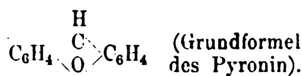
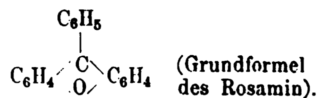
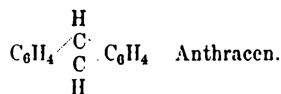
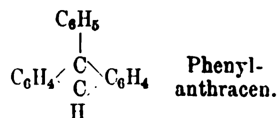
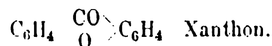
 Chinolin	 Acridin
 Naphtalin	 Anthracen

Tabelle analog constituirter ringbildender Chromogene.

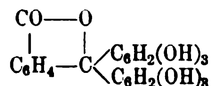
 Phenazin (Grundformel des Eurhodin).	 Phenylphenazonium (Grundformel des Safranin).
 Acridin.	 Phenylacridin.
 Phenoxazin (Grundformel des Capriblau).	 Phenylphenoxazonium.
 (Grundformel des Pyronin).	 (Grundformel des Rosamin).
 Anthracen.	 Phenylanthracen.
 Xanthon.	 Anthrachinon.

I. Galleïn und Cöruleïn.

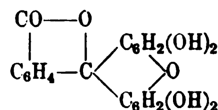
Diese obligaten und monogenetischen Beizenfarbstoffe, die, was Constitution und Färbeeigenschaften betrifft, in enger Beziehung zu den weiter unten zu besprechenden Alizarinen stehen,

werden infolge der Art ihrer Darstellung zu den Phtaleïnen gerechnet. Im Gegensatz zu den sonst rothen Phtaleïnen sind die Lacke des Galleïns (es kommen nur Chrombeizen zur Verwendung) violett, die des Cöruleïns grün.

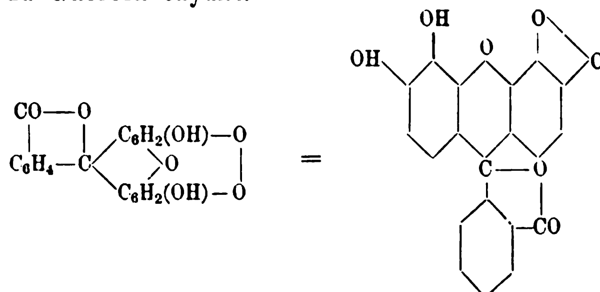
1. Wie das Resorcinphtaleïn durch intramoleculare Wasserabspaltung in Fluoresceïn überging (s. S. 359), so bildet sich aus Pyrogallolphtaleïn



sogleich unter Wasseraustritt ein inneres Anhydrid



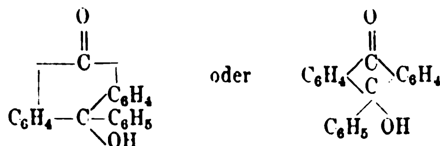
das sich durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen gleich wieder zu Galleïn oxydirt.



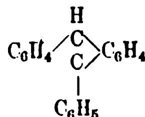
welches sich von Fluoresceïn nur durch die Gegenwart zweier Chinonsauerstoffatome unterscheidet.

Sein wasserlösliches Natriumsalz kommt als Galleïn W in den Handel.

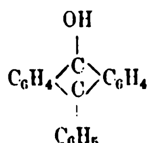
2. Erhitzt man das Galleïn mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auf 200° C, so entsteht das Cöruleïn, welches als Derivat des Phenyloxyanthranols



aufgefasst wird. Das Phenyloxyanthranol, welches sich vom Phenylanthracen

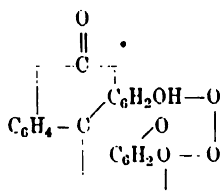


ableitet, entsteht durch Oxydation des Phenylanthranols

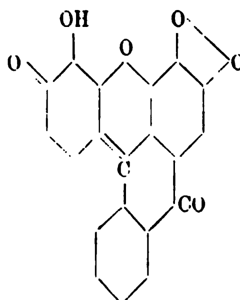


welches seinerseits entsteht, wenn Triphenylmethancarbonsäure mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wird.

Die Constitutionsformel des Cöruleïn ist wahrscheinlich:



oder



Wie Nareeïn, Gallusblau, Azarin R, Naphtazarin und Alizarinblau S kommt es, als Cöruleïn S, meist als Bisulfitverbindung in den Handel.

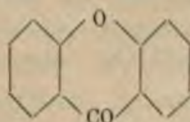
II. Die Xanthone.

Schon bei den Diphenylmethanen haben wir in den Ketonimiden Körper kennen gelernt, welche ihre Färbungden chromophoren Eigenschaften der einfachen Ketongruppe CO bezw. der Thioketongruppe CS oder der Ketonimidgruppe =C=NH verdanken (cf. die Benzophenone). Diejenigen hydroxylirten Ketone, welche zwei oder mehr Hydroxyle zu einander in Orthostellung enthalten, sind gelbe Beizenfarbstoffe, wie z. B. das Trioxybenzobenzophenon Alizaringelb A und Trioxyacetophenon Alizaringelb C, von denen ersteres mit Thonerde und Kalk gebeizte Baumwolle goldgelb färbt, während letzteres polygenetisch ist,

indem seine Thonerdelacke gelb, seine Chromoxydlacke braun, seine Eisenlacke schwarz sind. Aus solchen Oxyketonen nun können durch Wasserabspaltung die ringförmigen Xanthone entstehen, ebenso wie das offene Resorcinphtaleïn durch Wasseraustritt in sein inneres Anhydrid, das ringförmige Fluoresceïn übergeht; so giebt das aus Salicylsäure und Pyrogallol entstehende Tetraoxybenzophenon (Euxanthonsäure) beim Erhitzen mit Wasser Dioxyxanton.

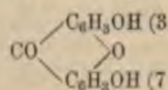
Dadurch, dass ein Sauerstoffatom in Orthostellung zur Ketongruppe beide Kerne zu einem neuen sechsgliedrigen Ring verkettet, kommen die chromogenen Eigenschaften des Benzophenons zu noch stärkerer Entwicklung.

Der aus dem Benzophenon auf diese Weise entstandene Körper ist Diphenylenketonoxyd oder Xanthon und hat die Formel:



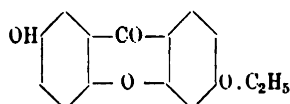
Seine Hydroxylderivate sind in Folge ihrer einfachen Constitution, wie die ihnen verwandten Auramine, Benzophenone, Aurine und Fluoresceïne gelb gefärbt und fluoresceciriren. Die substantiven Färbungen sind weniger halt- und brauchbar, wie die des Aurins und Fluoresceïns. Man verwendet die Körper daher nur als Beizenfarben. Im Gegensatz zu den sonst ihnen constitutionell nahestehenden Alizarinen ist die Stellung der Hydroxyle (1—8) in den Ringen für die Lackbildung belanglos. Um brauchbare Lacke zu erzielen, müssen aber wenigstens zwei Hydroxyle vorhanden sein. Dagegen ist die Stellung von Einfluss auf den Farbcharakter.

1. Euxanthon, Dioxyketonoxyd (3:7)

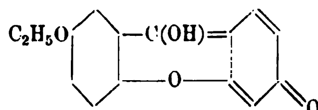


Es kommt als Euxanthinsäure in dem natürlichen Farbstoff Puré, Purrée oder Piuri vor. Dagegen ist Euxanthonsäure Tetraoxybenzophenon. Das Piuri wird in Indien (Monghyr) aus dem Harn von Kühen, die mit Mangoblättern gefüttert

waren, gewonnen und ist euxanthinsaures Magnesium. Die Euxanthinsäure ist ein Glykosid, die sich in Glykuronsäure und Euxanthon spalten lässt. Euxanthon geht beim Durchgang durch den Thierkörper unter Addition von Glycuronsäure als erstartige Euxanthinsäure in den Harn über. Letztere hat noch stärkeren Farbstoffcharakter als Euxanthon. Sie bildet mit Alkalienmetallen leicht lösliche Verbindungen, mit Magnesium und Blei Lacke. Von den zwei Hydroxylen des Euxanthon hat das eine phenolartigen, das andere alkoholischen Charakter, wie sich aus der Alkylirung ergiebt. Der eine Aether ist farblos und in Alkalien löslich, der andere unlöslich und gelb. Während der unlösliche Aether die Formel

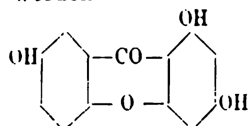


hätte, würde der gelbe Aether eine den Phtaleïnen analoge Formel haben:



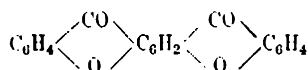
Das Euxanthon kann künstlich aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin erhalten werden.

2. Gentiseïn, Trioxyxanthon (der gelbe Farbstoff der Enzianwurzel), kann künstlich aus Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin erhalten werden



Es färbt Thonerdebeizen, obwohl es keine Hydroxyle in Orthostellung enthält. Sein Monomethyläther ist Gentisin.

3. Neuerdings sind auch Xanthone des Naphtalins und Chinolins, sowie Polyxanthone dargestellt worden von der Formel



Es verhält sich also Phenolphtaleïn zu Fluoresceïn wie Dioxybenzophenon zu Euxanthon, wodurch der Zusammenhang dieser Anthracenfarben mit den Aurinen und Phtaleïnen resp. Phenylmethanfarben erhellt.

Zu den Xanthonen bezw. Fluoresceïnen (Phtaleïnen) gehört wahrscheinlich von den natürlichen Farbstoffen ausser Piuri auch Hämatoxylin, Brasilin, sowie die Farbstoffe der Kreuzbeere, Quercitron, Wau und Fisett, die, wie Alkylirungen ergeben, ebenfalls Hydroxyle verschiedener Werthigkeit besitzen.

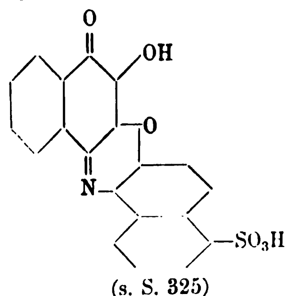
III. Oxychinone oder Oxyketone (Alizarinfarben).

Sie zerfallen in die Oxylactone (Oxyanthrachinone) oder eigentlichen Alizarinfarben und die Oxynaphtochinone.

Die Chinone zählen zu den vorzüglichsten Chromogenen, die durch Eintritt auxochromer Gruppen leicht in wirkliche Farbstoffe übergeführt werden. Die Chinongruppe gehört zu den säurebildenden Chromophoren und verleiht einer Hydroxylgruppe stark saure Eigenschaften, so dass der Farbstoffcharakter, namentlich bei den Oxychinonen, stark zu Tage tritt. Die Oxyanthrachinone und Oxyanthrachinoline sind sämmtlich gefärbt, bilden noch stärker gefärbte Salze. Das Anthrachinon selbst ist nur schwach gelblich gefärbt, die einfachen Hydroxylderivate besitzen eine mehr oder weniger ausgesprochene orangegelbe bis rothe Färbung. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind roth bis violett und zeigen z. T. Affinität für thierische Fasern, auf denen sie sich nach Art der Säurefarbstoffe, aber sehr unecht fixiren. Die wahre Farbstoffnatur kommt erst in Verbindungen dieser Körper mit Metalloxyden zur Geltung, wo die Lacke je nach Art des Oxyds variirende Farbe annehmen.

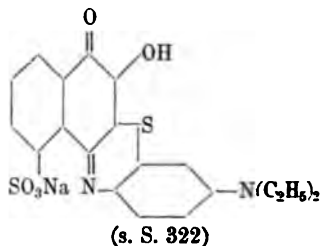
Von den Oxychinonen sind nur diejenigen Beizenfarben, die mindestens ein Hydroxyl in benachbarter Stellung zum Chinonsauerstoff enthalten, im Allgemeinen ist aber die Gegenwart zweier in Orthostellung zu einer Ketongruppe (CO) befindlicher Hydroxyle nöthig, wie dieses auch beim Oxyanthrachinon Alizarin der Fall ist. Die übrigen Oxychinone bilden zwar auch Lacke, doch haften selbige auf der Faser nicht. Das Dioxy-

paraanthrachinonchinizarin färbt nicht. Das Tetraoxychinon, die Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) und die Nitranilsäure (Dinitrodioxychinon) zeigen dagegen die Eigenschaft der Lackbildung im höchsten Maasse, während sie bei dem Dioxychinon und der Bromanilsäure schwächer ist. Trotzdem ist bei diesen der Benzolreihe angehörigen Körpern das Färbevermögen noch ein relativ geringes; erst in der Naphtalinreihe finden wir in dem Dioxynaphtochinon (Naphtazarin), dessen Bisulfitverbindung das Alizarinschwarz S ist, Beizenfarbstoffe von höchster Intensität. Hierher gehören auch als beizenfärbende p-Oxynaphtochinonimidderivate das früher besprochene Oxazin Alizaringrün und das Thiazin Brillantalizarinblau



(s. S. 325)

und

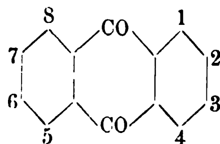


(s. S. 322)

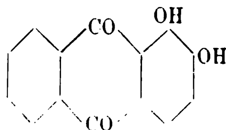
Mit Ausnahme ihrer Sulfosäuren und Bisulfitverbindungen, sowie einiger Nitroverbindungen sind die Alizarine in Wasser unlöslich und werden daher angeteigt in Pastenform in den Handel gebracht. Nur die Alizarinsulfonsäuren, sowie die Anthrachrysonsulfosäuren können ungebeizte Wolle im sauren Bade direct anfärben.

aα) Oxyanthrachinone, Oxylactone.

Die Formel des Anthrachinons ist folgende:

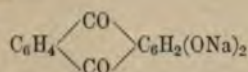


1. Alizarin = Dioxyanthrachinon (1 : 2) Alizarin V, No. 1



Kommt in der Natur in den Wurzeln des Krapps (Rubia tinctorium) als Glykosid Ruberythrinsäure vor, die sich beim Kochen in Alizarin und Zucker spaltet.

Sein Natriumsalz =



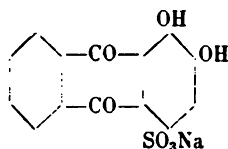
ist in Alaun unlöslich.

Das Alizarin entsteht, wenn man Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin durch Erhitzen mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure condensirt. Praktisch wird es dargestellt, indem man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure bei 200⁰ eine Sulfosäure erhält, die beim Schmelzen mit Kali das Alizarin giebt.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Letzteres ist mit Purpurin verunreinigt. Alizarin färbt Wolle direct schwach gelbroth, dagegen sind seine Lacke lebhaft gefärbt. Für Baumwolle wird der rothe Thonerdelack und der schwarzviolette Eisenlack benutzt, für Wolle auch der rothviolette Chromlack (puce).

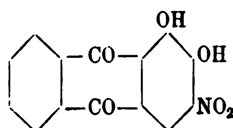
Das Türkischroth der Baumwolle wird auf Thonerde mit Hülfe von Oelen erzielt. Früher wurde dazu Tournantöl (saures Olivenöl) benutzt, jetzt nimmt man Türkischrothöl d. i. ricinusölsaures Ammoniak. Vermuthlich geht die Thonerde Doppelverbindungen ein, die einerseits Fettsäuren, andererseits Alizarin enthalten und denen eine lebhaftere rothe Farbe zukommt, als den reinen Alizarinlacken; dabei darf das Wasser nicht kalkfrei sein, da die Bildung gemischter Lacke nothwendig zu sein scheint. Auch empfiehlt es sich, statt des reinen Chromlackes für Baumwolle Chrom-Magnesiumlack zu benutzen. Um auf Wolle einen Thonerdelack zu erzielen, muss man Alaun und Weinstein im Bade ansieden. Die Chrombeize erzeugt man durch Kochen der Wolle mit Kal. bichromat und Weinstein. Um Baumwolle zu färben, wird die Faser erst mit den Metalloxyden imprägnirt und dann das in siedendem Wasser suspendirte Alizarin hierauf gebracht. Bei Zeugdruck wird die Alizarinpaste mit Aluminiumacetat gemischt aufgedruckt. Zinnlacke sind rosa, Eisenlacke violett (s. S. 267).

1a. Alizarinroth WS = Alizarinmonosulfosäure



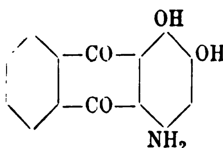
färbt Aluminiumweinsteinbeize auf Wolle scharlachroth, Chrombeize bordeauxroth.

1b. Alizarinorange = β-Nitroalizarin



färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle orange, mit Eisen gebeizte röthlichviolett, mit Chrom gebeizte rothbraun.

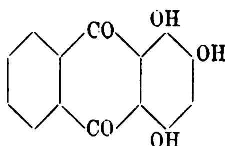
1c. Alizarincardinal, Alizaringranat = α-Amidoalizarin



färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle stark bläulichroth.

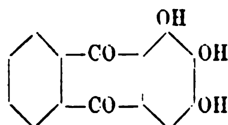
2. Trioxyanthrachinone, Oxyalizarine.

Purpurin (1 : 2 : 4), Alizarin N6



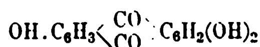
ist ein Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel. Seine alkalische Lösung ist rothviolett. Die Gegenwart von Metalloxyden ist von Einfluss auf das Absorptionsspectrum, so dass es zum Nachweis von Thonerde und Magnesia benutzt werden kann; ist in Alaun löslich, wodurch es von Alizarin getrennt werden kann. Thonerdelack scharlachroth, Chromlack rothbraun.

Anthragallol (1 : 2 : 3), Anthracenbraun



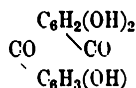
giebt auf Thonerde und Chrom braune Töne.

Anthrapurpurin = Isopurpurin (1 : 2 : 7)



ist in „Alizarin für Roth" mit Alizarin gemischt enthalten, Thonerdelack roth, Eisenlack grau.

Flavopurpurin (1 : 2 : 6)



Thonerdelack gelbroth.

Wahrend sich Alizarin mehr für Rosa, Lila und Violett eignet, erzeugen die Purpurine leuchtendes Roth. Im Ganzen aber sind die Purpurin- und Alizarinfarben ziemlich gleich. Zinnlacke geben gelbe Töne, Thonerde gelbroth, Chrom bordeaux, Eisen violett.

2a. Purpurin WS = Purpurinsulfosäure.

2b. Alizarinorange G = Nitroflavopurpurin (färbt auf Thonerdebeize orangefarben).

2c. Alizarinmarron = α - Amidopurpurin (färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle granatroth).

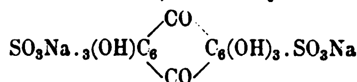
3. Alizarinbordeaux, Tetraoxyanthrachinone, Dioxyalizarine, Oxypurpurine, Chinalizarine (1 : 2 : 5 : 8). Thonerdelack purpur, Chromlack violettblau bis schwarz.

4. Alizarincyanin = Pentaoxyanthrachinon (1:2:4:5:8). Chromlack blau, Thonerdelack violett.

5. Anthracenblau (1:3:4:5:7:8) und (1:2:4:5:6:8), Dipurpurin (Thonerdelack violett, Chromlack blau).

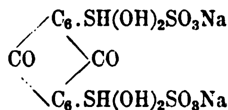
Rufigallol (1 : 2 : 3 : 5 : 6 : 7) (Chromlack braun).

5a. Säurealizarinblau, Hexaoxyanthrachinondisulfosäure



färbt Wolle in saurem Bade mit rother Nuance an. Durch nachträgliches Behandeln mit Fluorchrom entsteht eine rein blaue Nuance (cf. Anthracenroth).

Säurealizaringrün = Disulfohydroanthrachrysondisulfosäure

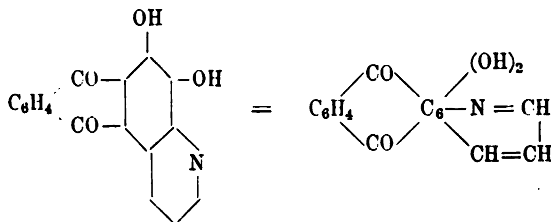


Wolle in saurem Bade bläulichgrün. Die Färbung wird durch nachträgliches Behandeln mit Fluorchrom oder Bichromat reingrün.

aβ) Oxyanthrachinoline.

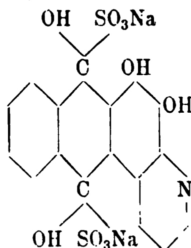
Dieselben haben einerseits die Eigenthümlichkeit, Metalloxyde zu färben (sind aber nicht polygenetisch, sondern bilden bloss mit Chrom Lacke), andererseits besitzen sie den Charakter einer schwachen Base. Die Anthrachinoline verhalten sich zu den Anthrachinonen wie die Chinolinfarben zu den Benzol-(Chinon)-Farben.

1. Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin



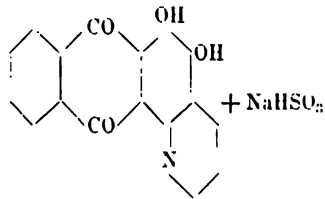
Chromlacke blau.

1a. Alizarinblau S, seine lösliche Natriumbisulfitverbindung



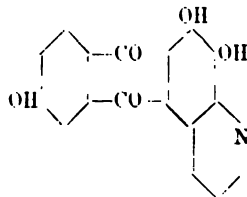
giebt mit Chromacetat blaue Lacke.

Alizaringrün S, Bisulfitverbindung des α-Alizarinchinolins

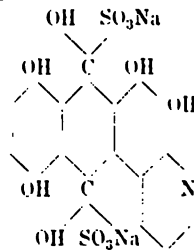


Chromlacke bläulich grün, doch meist auf Nickelmagnesiumbeize fixirt.

2. Alizarinschwarz, Chinolin des Flavopurpurins

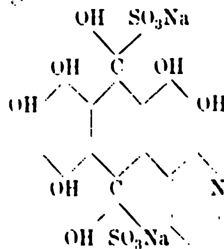


3a. Teigalizaringrün S, Bisulfit des Alizarinbordeauxchinolin



Chromlack bläulich grün.

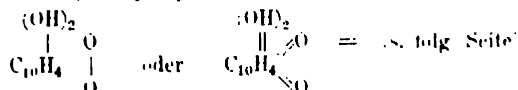
4a. Alizarinindigoblau S

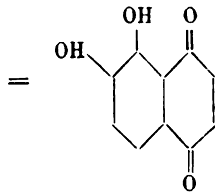


Chromlack indigoblau.

b) Oxynaphtochinone.

1. Naphtazarin (Dioxynaphtochinon)

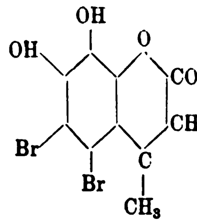


= 

Thonerde- und Chromlack violettschwarz.

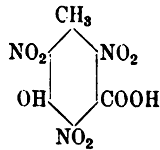
a) Alizarinschwarz S, seine Natriumbisulfitverbindung.

2. Anthracengelb, Dibromdioxy-β-Methylcumarin

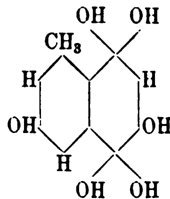


färbt gechromte Wolle grünlich gelb.

3. Nitrococcussäure, Trinitrokresotinsäure

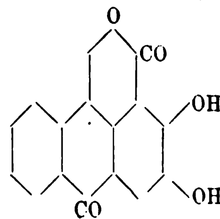


4. Carminsäure, das färbende Princip der Cochenille, ein Methyldioxynaphtochinonderivat, wahrscheinlich von der Formel:



Wichtig ist ihr Zinnlack und Thonerdelack.

5. Styrogallol, Dioxyanthracumarin



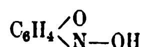
färbt Thonerdebeize orangegelb.

IV. Die Nitrosofarben (Chinonoxime).

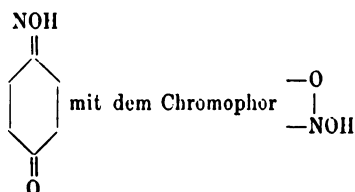
Man fasste dieselben früher als Nitrosophenole auf von der Formel



doch scheint es, dass ihnen eher die Formel

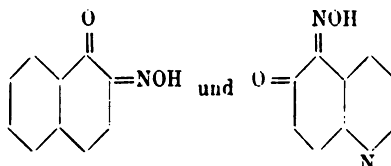


zukommt, wonach sie als Oxime des Chinons

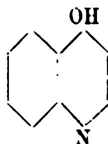


aufzufassen wären.

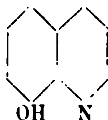
Auch hier gilt, ähnlich wie bei den Alizarinen, das Gesetz, dass sie nur dann Beizen färben, wenn sie die substituirenden Gruppen in Orthostellung enthalten, wie die Körper von der Constitution:



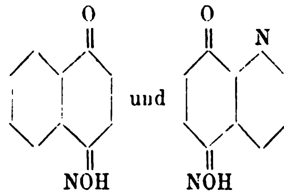
Hieraus folgt, dass durch den Eintritt der Nitrosogruppe in das Molekül des nicht beizenfärbenden p-Chinophenol



letzteres die Fähigkeit der Beizenfärbung erlangt, während das o-Chinophenol



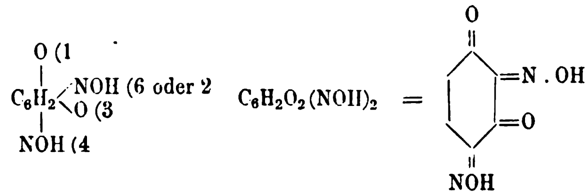
welches dieselbe vorher besessen, sie nun, nach Eintritt der Nitroso(NOH)Gruppe, einbüsst, denn die Körper



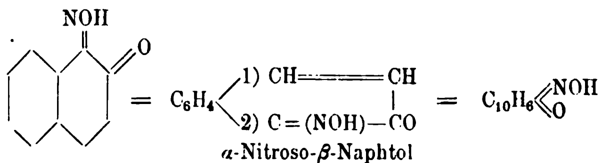
färben Beizen nicht.

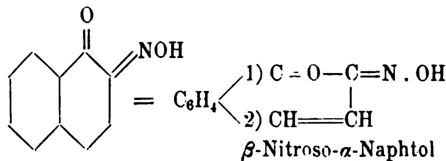
Analog den Chinonen sind auch die Chinonoxime überwiegend gelb gefärbt, besitzen jedoch an sich nur geringes substantives Färbevermögen. Aber ebenso wie die Oxychinone geben die Orthochinonderivate mit Metalloxyden (Chrom, besonders aber Kobalt und Eisen) stark auf der Faser haftende Lacke. Die Chromlacke sind braun, die Kobaltlacke roth, die Eisenlacke grün.

1. Resorcingrün, Chlorin, Dinitrosoresorcin, Dichinoyldioxim.

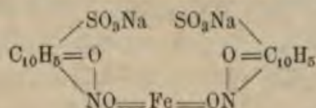


2. Gambin G = α-Nitrosonaphtol β-Naphtochinonoxim, Gambin R = β-Nitroso-α-naphtol-α-naphtochinonoxim.



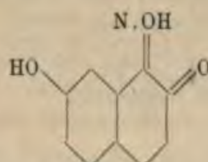


2a. Naphtolgrün, die sulfosaure Eisenverbindung dieser Körper, Eisenoxydulnatronsalz der Nitrosonaphtolmonosulfosäure



ist in Wasser löslich und fixirt sich nach Art saurer Farbstoffe direct auf Wolle in saurem Bade, besonders bei Gegenwart von Eisensalzen.

3. Dioxin, Gambin B = Nitrosodioxynaphtalin, β-Oxynaphtochinonoxim



Eisenlack grün, Chromlack braun.

[Im Arnicagelb und Chicagoorange haben wir zwei substantive Azofarben mit chromophorer Azogrugpe kennen gelernt, bei denen die Nitroso-(NO)-Gruppe sich neben der salzbildenden Sulfogruppe fand.]

C. Natürliche Farben.

Dieselben haben grösstentheils eine noch völlig unbekannte Constitution, ja häufig ist noch nicht einmal das färbende Princip derselben isolirt. Mit Ausnahme des Indigo und Berberin bestehen sie nur aus C, O, H, was sie von den vielfach Nhaltigen künstlichen Farbstoffen unterscheidet. Der Carminsäure sind wir schon im vorigen Capitel begegnet, wo wir ihre Verwandtschaft mit den Oxychinonen kennen lernten. Auch Alizarin und Purpurin haben wir als die färbenden Principien des natürlichen Farbstoffs Krapp bereits kennen gelernt, welche

Körper indess nicht nur völlig analysirt sind, sondern auch synthetisch täglich in grossem Maassstabe dargestellt werden; desgl. begegneten wir dem Euxanthon und Gentiseïn als den färbenden Principien des Piuri und des Enzians. Die meisten dieser Farbstoffe werden mit Beizen verwendet, das Indigo, von dem wir zuerst sprechen wollen, und der auch schon künstlich hergestellt wird, ist ein sogenannter Küpenfarbstoff. Sandel und Catechu sind facultative Beizenfarben, direct färben nur Berberin, Orseille, Curcuma, Safflor, Orleans, Lokao Purpur. Curcuma, Safflor (Carthamin), Orleans (Bixin), Cachou de Laval, Lokao und Canarin sind substantive Baumwollfarben, Orseille und Purpur substantive Woll- und Seidenfarben.

Die natürlichen Farben sind durch die künstlichen, besonders die Azofarben, stark verdrängt.

I. Farbstoffe vegetabilischen Ursprungs.

a) Der Indigo.

Er kommt sowohl in Pflanzen, wie auch in geringerem Maase im thierischen, speciell auch menschlichen Organismus vor. Die Pflanzen, welche denselben führen, sind sehr zahlreich, früher stellte man ihn aus dem einheimischen Waid (Isatis tinctoria) dar, welches aber nur einen geringen Gehalt an Indigo besitzt. Die grösste Quantität an Indigo liefert die exotische Indigofera tinctoria, die beste Qualität Indigofera pseudotinctoria.

Im übrigen ist Indigo in geringen Mengen im Urin als indoxylschwefelsaures Kali (nicht als Indican) besonders bei starker Darmfäulniss enthalten. Indican ist dagegen ein im Pflanzensaft enthaltenes Glycosid, welches in Indiglucin und Indigblau (Indigotin) spaltbar ist. Das Indigoblau ist in Wasser unlöslich, dagegen ist das reducirte Indigoweiss in alkalischen Flüssigkeiten löslich. Das Indigoweiss entspricht den Leucobasen der Anilinfarben, Leucanilin, Indophenolweiss etc.

Von den verschiedenen Sorten sind nur die von Bengalen, Java und Guatemala von Bedeutung, deren jede ihre charakteristischen Eigenschaften hat. Im übrigen ist es Thatsache, dass z. B. in Bengalen die Quantität des Indigos um so schlechter

ist, je mehr die betreffende Factorei nach Westen liegt. Der beste Indigo kommt daselbst also aus Béhar, seine Stücke zeigen auf der Bruchfläche einen purpurblauen Reflex.

Der allerfeinste Indigo ist der Java-Indigo, dessen Stücke auf den Bruchflächen Goldschimmer zeigen. Fast ebenso gut ist die Marke des Velores aus Guatemala. Der Indigo wird in den Küpen zum Färben von Baum- und Schafwolle verwandt und liefert so die allerechtesten blauen Färbungen. Auf ihrer leichten Aetzbarkeit beruht der Blaudruck. Ausserdem wird saure Indigauflösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure und das Indigocarmin-Natriumsalz der Indigodisulfosäure verwendet.

Ausser Indigotin kommt in den betreffenden Pflanzen auch noch Indigoroth vor. Was die Chemie des Indigotin betrifft, so geht dieser Farbstoff durch Oxydation in Isatin über. Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure entsteht Nitrosalicylsäure und Picrinsäure. Alle Farbstoffe der Indigogruppe leiten sich vom Indol ab (C_8H_7N), das sich ungefähr zum Pyrol so verhält wie Chinolin zum Pyridin oder Naphtalin zum Benzol.

Indol, das sich bei der Pankreasfäulniss der Eiweissstoffe im thierischen Organismus neben Scatol findet, bildet sich auch bei Reduction des Indigotin. Es besitzt, wie das Pyrrol, einen schwach basischen Charakter und färbt einen mit Säure befeuchteten Fichtenspahn roth.

Die Constitutionsformel des Indol ist



Es bildet bei Behandlung mit Ozon Indigotin. Indol wurde von Bayer durch Schmelzen der Orthonitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile hergestellt.

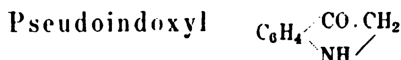
Derivate des Indol:

Hydroxylirtes Indol kommt in Form von Indoxylschwefelsäure im Harn der Pflanzenfresser vor. Indol geht im thierischen Organismus in Indoxylschwefelsäure über.

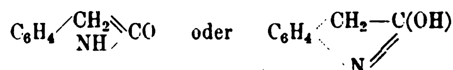
Indoxyl



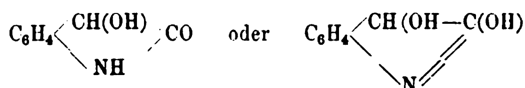
geht durch Oxydation in Indigotin über.

Pseudoindoxyl 

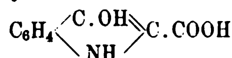
Oxindol, inneres Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure ist mit Indoxyl isomer, besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften.



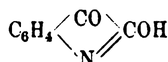
Dioxyndol, inneres Anhydrid der o-Amidomandelsäure, oxydirt sich in wässriger Lösung schliesslich zu Isatin. Zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter



Indophor (Indoxylsäure)



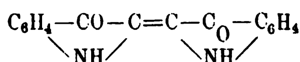
Isatin



inneres Anhydrid der o-Amidophenylglyoxylsäure (Isatinsäure), geht durch Reduction mit Phosphortrichlorid in Indigotin über.

Pseudoisatin 

Indigoblau, Indigotin



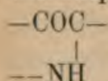
ist also ein Derivat des Diphenyldiacetylens, welches einen Lactonring enthält, in dem der Sauerstoff durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt ist. Es wurde hergestellt durch Erhitzen der o-Nitrophenylpropiolsäure mit Lauge und Traubenzucker 1880. Diese Umwandlung kann man auf der Faser selbst vor sich gehen lassen, wobei als Reductionsmittel xanthogensaures Natron und als Alkali Borax verwandt wird (Propiolsäuredruck).

Das Indigoblau ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in Anilin, Nitrobenzol, Phenol. Es geht durch alkalische Reductionsmittel in Isatinsäure und Indigweiss über, welches um 2H Atome reicher ist, phenolartige, schwach saure Eigenschaft besitzt und in der alkalischen

Flüssigkeit gelöst bleibt. An der Luft oxydirt sich das Indigweiss augenblicklich zu unlöslichem Indigotin.

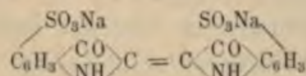
Verwendung des Indigotins in der Färberei.

Indigo gehört mit Alizarin zu den echtesten Färbemitteln überhaupt. Sein Chromophor ist wahrscheinlich die Gruppe



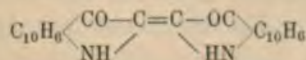
welches mit dem Benzolrest einen geschlossenen Ring bildet. Da es jedoch keine salzbildende Gruppe enthält, ist es kein eigentlicher Farbstoff und besitzt so, abgesehen von seiner Unlöslichkeit, keine Affinität zur Faser. Diese kann aber durch eine eingeführte Sulfogruppe vermittelt werden, wodurch der Indigo den Charakter eines substantiven Säurefarbstoffes für Wolle erhält. Solche Sulfosäuren sind die Monosulfosäure (Phönicinschwefelsäure).

Die Disulfosäure, deren Natronsalz das Indigocarmin ist, färbt alaungebeizte Wolle in schwefelsaurem Bade, aber weniger echt wie der Indigo. Die Formel ist:



Die Hauptanwendung des Indigos ist aber keine eigentlich substantive, sondern die complicirtere Indigoküpe. Sie beruht auf der Ueberführbarkeit in die alkalilösliche Leucoverbindung Indigoweiss, zu welchem sowohl Wolle wie Baumwolle eine gewisse Affinität zeigen, ähnlich wie zum Indophenolweiss. Ist dieses von der Faser aufgenommen, so wird es an der Luft zu Indigotin oxydirt.

Es ist auch künstlich ein grüner Naphtalindigo hergestellt worden von der Formel



b) Der Krapp.

Er ist die gemahlene Wurzel der Rubia tinctorium; er enthält im Wesentlichen Ruberythrinsäure, die durch Säuren in Zucker und beizenfärbendes Alizarin spaltbar ist. Daneben enthält der Krapp auch Purpurin, Xanthon und verschiedene andere Farbstoffe. Je nachdem die Wurzel im Sommer oder

Herbst eingeheimst wird, unterscheidet man „Sommerröthe“ und „Herbströthe“. Der Krapp stammt aus der Levante, doch kannten ihn schon die Aegypter, Inder und Perser. Er kam aus dem Orient unter dem Namen Alzari. Im Mittelalter hiess die Krappwurzel Verancia (franz.: Garance).

c) Blauholz, Rothholz, Gelbholz.

1. Blauholz (s. S. 267) (log wood, bois de campêche) besteht aus dem Holz des Baumes Hämotoxylon campechianum (Cuba, Jamaica, Domingo, Haïti, Yucatan, Honduras). Es wird im Wesentlichen für thierische Faser verwendet. Für Baumwolle ist es durch Diamantschwarz verdrängt; für den Druck auf Wolle durch Naphtolschwarz.

Die feinsten und besten Sorten liefert das Laguna-Campêcheholz. Die Domingo- und Haïtihölzer, die minderwerthig sind, liefern den käuflichen Extract, das Hämatoxylin; desgl. die Wurzelhölzer von Jamaica. Das Hämatoxylin ist, wie ein Glycosid, lose mit Zucker gepaart. Es hat sauren Charakter und geht durch Oxydation in das eigentliche färbende Princip, das Hämateïn über. Dasselbe ist ein adjectiver Farbstoff. Seine substantive Eigenfarbe ist sehr gering, es erzeugt auf Schafwolle nur ein unechtes leichtes Grau. Mit den praktisch in Betracht kommenden Beizen giebt es polygenetisch folgende Farben:

Thonerde	blau
Zinn	violett
Chrom	schwarzblau
Kupfer	grünlich schwarz
Eisen	schwarz, meist unter Zusatz von Gelbholz.

Oft wird erst in Thonerde fixirt und nachher das gefärbte Gespinst durch Kal. bichrom. oder Kupfersulfat geführt.

Die schwarzen Metalllacke der Chromsäure, Vanadsäure und des Eisenchlorid sind jedenfalls, im Gegensatz zu den blauen des Alaun, höhere Oxydationsproducte.

Während sich beim Stehenlassen („Reifen“) einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung an der Luft Hämateïn bildet, das nicht in Hämatoxylin reducirbar ist, bildet sich in einer ätherischen, mit etwas Salpetersäure versetzten Hämatoxylinlösung β-Hämateïn,

welches reducirbar ist. Das Hämateïn hat stärkeres Färbevermögen als Hämatoxylin.

Das Hämatoxylin enthält 5 Hydroxyle, von denen sich aber nur 4 leicht alkyliren lassen, wie solches auch bei den Xanthonen (Chinonen) und Phtaleïnen der Fall ist. Beim Schmelzen mit Kali bildet es Pyrogallol, bei der trockenen Destillation auch Resorcin.

Ein Gemisch von Hämatoxylin und Chromacetat kommt als Indigoersatz in den Handel.

2. Rothholz (Fernambukholz). Diese Hölzer stammen von verschiedenen Arten von Cäsalpinien, die zu dem Geschlecht der Leguminosen gehören. Sie kommen in Südamerika (Costarica, Antillen), aber auch in Asien (Sappan) vor. Costarica und Sappanceylon sind minderwerthig; die feinste Qualität ist Fernambuk.

Im Kattundruck und in der Baumwollfärberei wird sein Chromlack verwendet, der rothbraune Färbung giebt, sowie sein blaurother Thonerdelack. Das färbende Princip Brasilin verhält sich dem des Blauholzes analog. Durch Oxydation geht es in Brasileïn über. Es enthält zum mindesten 4 nicht gleichwerthige Hydroxyle, ebenso wie die Xanthone und Phtaleïne, und ist vielleicht Resorcinisosuccineïn.

3. Gelbholz (Fustel) besteht aus dem Holze des Baumes Morus (Maclura) tinctoria (Cuba, Jamaica). Giebt mit Zinn-, Thonerde-, Kal. bichromat. + Weinstein-Beizen trübgelbe Färbungen. Durch Galloflavin und Alizaringelb stark verdrängt.

Der Farbstoff heisst Morin (vielleicht auch den Xanthonen analog constituirt). Durch Condensation von Morin mit Diazokörpern werden die Patentfustine (Anilinazomoringerbsäuren) hergestellt, die auf gechromter Wolle braungelbe Nuancen geben.

d) Quercitron, Kreuzbeeren, Fisettholz und Wau.

1. Die Rinde von Quercus tinctoria enthält einen adjectiven Farbstoff, der mit Zinnbeizen orangegelbe, mit Thonerde und Chrom grünlichgelbe Lacke bildet. Quercitron enthält ein Glycosid, welches durch Säuren in Rhamnose (Isodulcit) und den eigentlichen Farbstoff Quercetin gespalten wird. Es findet sich auch im Hopfen und der Rosskastanie.

Das Quercetin enthält mindestens 8 Hydroxyle und ist den Körpern der Xanthongruppe verwandt.

Ein weiteres Product der Quercitronrinde ist das Flavin, dessen gelber Zinnlack das beste Gelb für Schafwolle giebt. Es besteht hauptsächlich aus Quercetin und verhält sich dem Quercitron analog, ist aber werthvoller und echter, weil es keinen Gerbstoff enthält.

2. Aus den getrockneten unreifen Früchten von Rhamnusarten (Avignonkörner) stellt man ein Extract (Rhamnetin) her, welches auf Baumwolle einen sehr schönen gelben Zinnlack erzeugt. Dieser Lack dient auch im Kattundruck als Albuminfarbe. Das Extract enthält ein Glycosid, Xanthorhamnin, dessen färbendes Princip ein Monomethylquercetin ist. Das Rutin der chinesischen Gelbbeeren (Knospe von Sophora japonica), scheint auch mit Quercitrin identisch zu sein.

3. Fisettholz, Fustikholz, Ungarisch Gelbholz, bestehend aus dem Holze des Sumachbaumes, Rhus cotinus, giebt mit Beizen röthlichgelbe Färbungen. Der Farbstoff Fisetin, Fustin ist ein Oxyquercetin, dessen Färbungen weniger echt als die des Quercitrins sind.

4. Wau besteht aus der Pflanze Reseda luteola; das Extract giebt auf Wolle und Seide einen gelben Zinn- und grünlichgelben Thonerdelack und verhält sich dem Quercitron analog.

Das färbende Princip Luteolin zerfällt in der Kalischmelze in Phloroglucin und Protocatechusäure.

e) Sandel und Katechu.

1. Sandel (Caliatur, Camwood, Barwood) sind Hölzer, die von Pterocarpus und Baphiaarten stammen; sie sind von den Tuchrothmarken stark verdrängt. Diese „Rothhölzer“ weichen vom Fernambukholz stark ab. Ihr färbendes Princip ist sehr schwer löslich und werden sie am vortheilhaftesten nach der „Methode des Abdunkelns“ auf der Wollfaser fixirt. Mit Zinnsäure entsteht auf Baumwolle ein imitirtes Türkischroth.

2. Katechu (französisch: Cachou) ist der eingetrocknete Saft gewisser Arten von indischen Akazien. Acacia catechu liefert rothbraunen Katechu von Bengalen, Areca catechu braunen Pegukatechu von Bombay (Bethel). **Uncaria und Nauchlea**

gambir liefert gelben Gambir (Terra japonia). Die besten Marken sind Star B, Flag und Adler.

Es dient in der Schwarzfärberei der Seide besonders wegen seines Gerbstoffgehalts; in der Baumwollfärberei und im Kattundruck liefert es braune Färbungen. Chrom giebt rothbraune, Eisen graubraune äusserst echte Lacke. Mit Katechu direkt gefärbte Baumwolle kann dann noch mit Alaun gebeizt und mit Alizarin oder Blauholz secundär gefärbt werden.

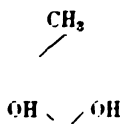
Das Katechu enthält Katechugerbsäure und den Farbstoff Catechin, welcher beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure, bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, Phenol und Essigsäure giebt. Katechu ist farblos, geht aber bei der Oxydation in braune Japonsäure über. Ein der Färbung nachfolgendes Bad von chromsaurem Kali verdunkelt die Färbung (Chromotropismus), wobei sich japonsaures Chromoxyd bildet.

f) Orseille und Lakmus.

Aus verschiedenen an sich ungefärbten Flechten Ostindiens, Westindiens und der Canarischen Inseln (Lecanora und Roccella tinctoria) lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft blauviolette Farbstoffe herstellen, die Seide und Wolle substantiv färben, sowohl im sauren wie alkalischen und neutralen Bade; meist färbt man unter Zusatz von Alaun, Oxalsäure oder Weinsäure. Die schottische Orseille heisst Persio (Cud-bear).

Werden die Flechten einer längeren Gährung bei Anwesenheit von Kalk oder Pottasche ausgesetzt, so bildet sich Lakmus, der im freien Zustande roth ist, während seine Salze blau sind. (Hauptdarstellung in Holland.)

Die Orseille ist durch das Orseillin und die Chromotrope stark verdrängt. Der färberische Hauptbestandtheil ist das Orceïn, entstanden durch Oxydation des Orcins, dessen Formel



ist.

g. Curcuma. Safflor. Orleans.

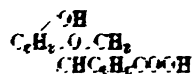
Alle 3 sind substantive Baumwollfarben.

1. Curcuma wird hergestellt aus den Wurzelknollen von Curcuma tinctoria. Färbt Seide gelb. Wird durch Alkalien gebräunt. Durch Borsäure wird es ebenfalls braun, dann aber auch durch folgende Behandlung mit Alkalien blau.

Das färbende Princip Curcumin ist schwach sauer.

Mit Blei, Baryt und Kalk giebt es unlösliche lackähnliche Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisinrother Farbe. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure, Chromsäure zu Terephtalsäure, Kal. permanganat zu Vanillin.

Die Formel des Curcumins dürfte sein:



2. Safflor oder Safran, gewonnen aus den getrockneten Blumen der Färbedistel Carthamus tinctorius. Das färberische Princip ist Carthamin. Es ist in Wasser nur wenig, besser in Alkalien löslich, und färbt dann Seide im citronensauren Bade schön rosenroth.

3. Orleans, gewonnen aus dem die Samen umschliessenden Fruchtfleich von Bixa orellana. Den färbenden Bestandtheil bildet das Bixin, eine zweibasische Säure. Es färbt Seide, Wolle und Baumwolle direct lachsfarben, liefert aber auch einen schönen gelben Zinnlack.

h) Die Berberitzenwurzel.

Sie wird zum Färben von Leder und Seide benutzt und enthält Berberin, das in der Kalischmelze Chinolin liefert; beim Oxydiren mit Salpetersäure aber Berberonsäure = Pyridintricarbonsäure. Das Berberin ist somit ein Isochinolinderivat, nahe verwandt den Alkaloiden, Papaverin, Narcotin und Hydrastin. Es ist der einzige in der Natur vorkommende Chinolinfarbstoff und der einzige bekannte natürliche Farbstoff mit basischen Eigenschaften. Es findet sich auch in der Colombowurzel (Cocculus palmatus). Die Farbbase ist einsäurig, fixirt sich wie basische Anilinfarben direct auf der thierischen Faser,

sowie auf mit Tannin gebeizter Baumwolle. Daneben liefert sie auch mit Metalloxyden Lacke.

i) Alkanna und Crocus.

1. In der Alkannawurzel (Anchusa tinctoria) ist ein schwach saurer rother Farbstoff enthalten, der nur in Alkohol, Aether und Oelen löslich ist. Alkalien lösen ihn mit blauer Farbe. Beim Destilliren mit Zinkstaub liefert er Methylanthracen. Er dient wie Chinolinblau und Sudan zum Färben von Oelen und Pomaden.

2. Aus den Blütennarben von Crocus sativus (Safran) wird ein gelber Farbstoff (Polychroït) hergestellt, der, ein Glycosid, in Crocin und Zucker spaltbar ist.

Das Crocin findet sich auch in den chinesischen Gelbschoten (Gardenia grandiflora).

k) Lo-Kao (Chinesisch Grün).

Lo-Kao wird aus der Rinde verschiedener Rhamnusarten (Rh. utilis, chlorophlorus) bereitet und ist der Thonerde-Kalklack einer glycosidartigen Säure (Lokaonsäure). Dieser, das Lokaïn, ist nur in Alkalien mit blauer Farbe löslich. Durch Kochen mit Säuren wird es in Glucose und Lokansäure (Lokaëtin) gespalten. Das Lokaëtin löst sich in Alkalien mit violettschwarzer Farbe. Es färbt Seide, aber auch Baumwolle direkt im alkalischen Bade, doch wird auch in reducirter Form als Küpe gefärbt.

Anhang: Böhme'sche Farbstoffe.

Theodor Böhme (Dresden) bringt Mischungen von vegetabilischen Farbholzextracten mit Metallbeizen in ganz bestimmten Verhältnissen in den Handel, welche es ermöglichen, auch Baumwolle quasi direkt anzufärben. Es sind das:

Blond = Morin + Chrombeize,
Rauchblau = Hämatoxylin + Chrombeize (s. a. Indigoersatz S. 459),
Neugold = Quercitron + Chrombeize,
Silbergrau = Hämatoxylin, Brasilin + Chrom-Eisenbeize.

Für tannirte Baumwolle dienen die Marken:

Kupfer, Catechu, Safranin, Kupfersalz, Echtküpenblau R, Hämatoxylin, Methylenblau, Chromsalz.

II. Canarin und Cachou de Laval.

Sie sind substantive Baumwollfarben, die zugleich, wie die Anilinsalzfarben, ähnlich dem Tannin, als Beize für basische Farben bei der Baumwollfärbung dienen. Sie stehen, wie der Indigo, auf der Grenze zwischen natürlichen, vegetabilen und animalischen Farben.

a) Canarin.

Durch Behandeln von Rhodankalium (welches im Speichel vorkommt) mit chlorsaurem Kali bei Gegenwart von Salzsäure hergestellt; ist wahrscheinlich identisch mit Pseudo- oder Persulfocyan. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in freien sowie kohlensauren Alkalien, selbst Borax.

b) Cachou de Laval.

Wird durch Schmelzen aller möglicher organischer Abfälle (Sägemehl, Kleie, Fäcalien) mit Schwefelnatrium dargestellt. Es enthält schwach saure, schwefelhaltige, braune Farbstoffe, die durch Metallsalze (Kupfer, Chrom, Eisen) in verschiedener Weise modificirt werden (cf. Chromotrope). Man färbt direkt im alkalischen Bad und nuancirt durch eine Passage von Metallsalzlösungen.

Aehnliche Farbstoffe entstehen beim Schmelzen von Natriumacetat, Dinitronaphtalin und Nitraminen mit Schwefel (Thiocatechin S).

III. Animalische Farben.

a) Purpur und Murexid.

1. Der Purpur bildet sich aus dem farblosen Saft verschiedener Schneckenarten (Purpurea haemastoma, P. lapillus, sowie verschiedener Arten von Murex) unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Nur der farblose Saft haftet auf Wolle und Seide und zwar direkt ohne Beize. Der fertige Farbstoff, das rothe Punicin, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure sowie siedendem Anilin, aber wie Indigoblau ohne Affinität für die Gespinnstfasern.

2. Murexid ist das saure Ammoniaksalz der in freiem Zustande nicht existirenden Purpursäure und entsteht durch

Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxanthin, wie man es auch durch Verdampfen einer Lösung von Harnsäure in concentrirter Salpetersäure erhält; man erhält es schliesslich auch beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd. Es löst sich im Wasser mit purpurrother Farbe, die durch Alkalien nach blauviolett übergeführt wird. Durch Mineralsäuren wird die Purpursäure in Freiheit gesetzt, die sofort in Uramil und Alloxan zerfällt, wodurch Entfärbung entsteht. Es liefert mit Zinn-, Blei- und besonders Quecksilbersalzen schön gefärbte Lacke.

b) Kermes, Cochenille und Lac-Dye.

Alle drei enthalten als gleiches färbendes Princip die adjectiv wirkende Carminsäure, deren Zugehörigkeit zu den Oxychinonen wir bereits bei den Beizenfarben (S. 450) kennen gelernt haben.

1. Kermes wurde aus den getrockneten Leibern der Weibchen verschiedener Schildlausarten hergestellt. Besonders wichtig war die auf der Steineiche (Quercus ilex) vorkommende Art Coccus ilicis, Coccus baphia im südlichen Frankreich.

2. Cochenille besteht aus den getrockneten Leibern der weiblichen Cochenille-Schildläuse (Coccus cacti coccinellifera), die in Mexiko beheimathet sind. Sie leben auf Fackeldisteln und werden auf Anpflanzungen derselben, den sog. Nopalerien, cultivirt.

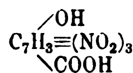
Im Handel unterscheidet man 2 Sorten: die weisse Cochenille, falls die Thiere noch vor dem Eierlegen, und die schwarze Cochenille (Zaccatila), falls sie bereits nach dem Legen und Brüten eingeheimst wurden. Die letztere Sorte, namentlich die sogen. Mestica (aus Mestek in Honduras), ist die feinere und liefert den Naccarete. Die geringste Abfallfarbe heisst Granilla.

Das färbende Princip der Cochenille ist die Carminsäure. Sie wird durch Fällen des wässerigen Cochenilleauszuges mit Bleiacetat und Zerlegen dieses Bleilackes mit Schwefelwasserstoff hergestellt. Sie ist eine schwache zweibasische Säure, die sich in Wasser und Alkohol lösen lässt, mit Alkalien leicht lösliche, mit Erde und Schwermetallen unlösliche, violett ge-

färbte Salze bildet. Beim Kochen mit Säuren spaltet sie sich in Zucker und Carminroth. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Carminsäure bildet sich bei längerem Stehen ein stickstoffhaltiger Körper mit gänzlich veränderten Färbeigenschaften, der Cochenille ammoniakale genannt wird und in seiner Nuance nicht unwesentlich von Carminroth abweicht. Auch der käufliche Carmin (Florentiner Lack), der je 3 pCt. Thonerde und Kalk enthält, bildet Ammoniak-Carmin. Da sich in ihm weder Kalk noch Thonerde durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen lassen, so scheint hier ein eigenthümlicher Thonerdelack des Carminroth vorzuliegen, in welchem vermuthlich auch die eiweissartigen Stoffe eine Rolle spielen.

Carminroth entsteht, wenn Carminsäure oder wässriges Cochenilledecoct durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, mit Bleizucker gefällt und schliesslich dann der Bleilack durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Es besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure und ist in Wasser und Alkohol löslich. Durch Reductionsmittel wird es farblos. Beim Erhitzen mit Kali liefert es Coccinin, beim Erhitzen mit Wasser Ruficarmin.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Nitrococcussäure (Trinitrocresotinsäure)

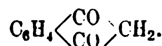


übergeführt.

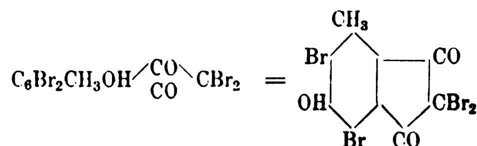
Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Ruficoccin.

Durch Einwirkung von Brom entstehen α- und β-Bromcarmin.

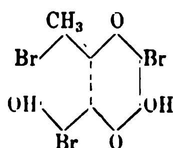
Die Bromcarmine sind vielleicht Derivate des Indons



Das α-Bromür wäre danach ein Hydrindonderivat der Formel:



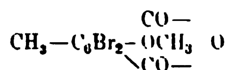
Das β-Bromür, ein Derivat des α-Naphtochinons von der Formel:



α-Bromcarmin liefert bei der Oxydation mit Kal. permanganat Dibromoxytolnylameisensäure neben Dibrommethoxylmethylphtalsäureanhydrid.

β-Bromcarmin Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure neben Dibrommethoxymethylphtalsäureanhydrid.

Das Dibrommethoxymethylphtalsäureanhydrid hat die Formel:



Demnach wäre Carminroth vielleicht Hydrat eines Methyldioxychinon (s. S. 450).

Die Färbungen der Carminsäure und des Carminroths sind zu unterscheiden von denjenigen der ammoniakalischen Cochenille. Beide fixiren sich nur adjectiv auf der Faser Die schönste scharlachrothe Nuance bildet der Zinnoxydlack (Carminscharlach) des Carmins. Die ammoniakalische Cochenille erzeugt dagegen einen (thonerdehaltigen) carmoisinrothen Zinnlack. Um Wolle zu färben, kocht man sie mit wässerigem Cochenilleaufguss unter Zusatz von Zinnchloridlösung, welcher häufig noch Weinstein oder Oxalsäure zugesetzt werden. Die Thonerdelacke haben violette, der Eisenlack eine hässliche schwärzlichgraue Nuance. Zur Herstellung gelblicher Töne kann mit Gelbholz nuancirt werden.

3. Der Lac-dye, Lak-Lak (Stocklack) verdankt seinen Farbstoffgehalt ebenfalls einer Schildlaus (Coccus lacca, Coccus ficus), die auf den Zweigen von Ficus indica und religiosa in Bengalen, Hindostan und Coromandel lebt. Er enthält ausser Carminsäure noch Laccainsäure, liefert weniger reine aber alkaliechtere Färbungen wie die Cochenille. Nur sein Zinnlack giebt ein brauchbares Roth, der Thonerdelack hässliche bräunliche Färbungen. Rothe Farbstoffe sind auch in Coccus polonicus und C. fragariae enthalten.

c. Piuri. Purré.

In Indien (Monghyr) wird aus dem Harn von Kühen, die mit Mangoblättern gefüttert waren, beim Erhitzen ein Farbstoff abgeschieden, dessen Magnesiumsalz unter obiger Bezeichnung Verwendung findet. Das Product enthält als Hauptbestandtheil Euxanthinsäure, eine glycosidartige Verbindung, die sich bei Behandlung mit Säuren in Glycuronsäure und Euxanthon spaltet. Das letztere, ein Dioxyxanthon (3 : 7), ist das eigentliche Chromogen des Piuri.

Berichtigungen.

Auf Seite 179, 184, 239, 245, 253, 282, 284 lies: **Echtsäurefuchsin** statt **Azorubin**.

Auf Seite 299 lies: **Safranin** statt **Eurhodin**.

Register.

(Die vor dem schrägen Strich [/] stehenden Seitenzahlen gehören dem allgemeinen Theil an.)

A.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

Druck von L. Schumacher in Berlin.

QH 237 P218 1901 LANE STORAGE

Pappenheim, Ar
Grundriss de
Gebrauch bei m
/ von Artur Pa
Hirschwald, 19
xiv, 476 p.

Includes ind

